

SÉRIE A N° 874

N° D'ORDRE

1673

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul JOB

Ancien Élève de l'École Polytechnique,

Agrégé de l'Université,

Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lyon.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES COBALTAMMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Avril 1921, devant la Commission d'examen.

MM. HALLER *Président.*

URBAIN *Examineurs.*

JEAN PERRIN.

[*Thèse Paris*]

LYON

IMPRIMERIE A. REY

4, RUE GENTIL, 4

1921

SÉRIE A N° 871

N° D'ORDRE

1673

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul JOB

Ancien Élève de l'École Polytechnique,

Agrégé de l'Université,

Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lyon.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES COBALTAMMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Avril 1921, devant la Commission d'examen

MM. HALLER . . . Président.

URBAIN . . . } Examineurs

JEAN PERRIN. }



LYON

IMPRIMERIE A. REY

4, RUE GENTIL, 4

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen</i>	MOLLIARD, professeur, Physiologie végétale.
<i>Doyen honoraire</i>	P. APPELL.
<i>Professeurs honoraires.</i> {	P. PUISEUX.
	VÉLAIN
	BOUSSINESQ.
	BOUTY.
<i>Professeurs</i>	LIPPMANN Physique.
	E. PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	Gaston BONNIER Botanique.
	KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER Chimie organique.
	JOANNIS Chimie (enseignement P. C. N.).
	JANET Electrotechnique générale.
	WALLERANT Minéralogie.
	ANDOYER Astronomie.
	PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste
	HAUG Géologie.
	H LE CHATELIER Chimie générale.
	Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE Physique générale.
	CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ Chimie appliquée.
	G. URBAIN Chimie minérale.
	Emile BOREL Calcul des probabilités et physique mathématique.
	MARCHIS Aviation.
	Jean PERRIN Chimie physique.
	G. PRUVOT Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	C. MATRUCHOT Botanique.
	ABRAHAM Physique.
	CARTAN Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD Géométrie supérieure.
	LEBESGUE Application de l'analyse à la géométrie.
	LAPICQUE Physiologie.
	GENTIL Géographie physique.
	VESSIOT Calcul différentiel et calcul intégral.
	COTTON Physique théorique et physique céleste.
	DRACH Mathématiques générales.
	C. FABRY Physique.
	N... Histologie.
	N... Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
<i>Professeurs adjoints.</i> {	LEDUC Physique.
	HÉROUARD Zoologie.
	LÉON BERTRAND Géologie.
	Rémy PERRIER Zoologie (enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU Chimie.
	SAGNAC Physique théorique et physique céleste.
	PEREZ Zoologie (évolution des êtres organisés).
	RABAUD Biologie générale.
	PORTIER Physiologie.
	BLAISE Chimie organique.
<i>Secrétaire.</i>	PÉCHARD Chimie (enseignement P. C. N.).
	Daniel TOMBECK.

A MONSIEUR

LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

Hommage d'affectueuse reconnaissance.

RECHERCHES

SUR

QUELQUES COBALTAMMINES

INTRODUCTION

Sous l'impulsion des travaux de Jorgensen et de Werner, la chimie des complexes minéraux a pris, depuis une quarantaine d'années, un développement considérable. La systématique de Werner, en particulier, a non seulement permis un classement satisfaisant des nombreux composés déjà connus, mais encore a provoqué la préparation d'une foule d'espèces nouvelles. Si bien que, d'une part, il s'est produit un foisonnement de la chimie des complexes parfaits aussi régulier que celui de la chimie organique, et que, d'autre part, on semble avoir atteint, en quelque sorte, un état stationnaire, chaque nouveau venu trouvant toute prête sa place dans la classification de Werner.

Il faut cependant remarquer que les complexes même les plus parfaits sont beaucoup plus voisins d'un état d'équilibre mobile que ne le sont la plupart des composés organiques. Et l'on peut se demander si des formules aussi rigides que les nôtres, déjà souvent insuffisantes dans ce dernier domaine, peuvent convenir pour le premier. Si l'on parcourt, en effet, les travaux de Jorgensen, de Werner et de ses élèves sur les

cobaltammines, par exemple, on est rapidement convaincu que ces savants se sont presque toujours contentés de préparer des corps permettant d'illustrer leurs conceptions sur la nature des complexes. Les propriétés de ces corps sont souvent mal connues, leur composition même est parfois incertaine et leur constitution, dans bien des cas, hypothétique. Et l'on en arrive à douter que les formules de Werner soient autre chose qu'un ingénieux moyen de cataloguer les espèces connues sans correspondre à leurs propriétés réelles.

Il est donc nécessaire, semble-t-il, de s'arrêter dans la recherche des composés nouveaux, de remonter aux sels les plus simples d'une série de complexes parfaits, de les étudier avec soin, quitte à se borner à la vérification des idées de Werner et des formules actuellement en usage. Il est nécessaire, si l'on veut, d'essayer de consolider les bases de l'édifice, laissant à d'autres le soin moins ingrat d'en sculpter les ornements.

J'ai donc entrepris l'étude ainsi comprise de quelques complexes cobaltiques.

Lorsque l'on étudie la chimie des cobaltammines, on est frappé du fait que les sulfates ont, en général, été peu étudiés. Tantôt certaines séries, telles les sulfatotétrammines, font complètement défaut; tantôt le sulfate manque dans une série connue, par exemple le sulfate d'hydroxopentammine; tantôt le sulfate a été signalé, mais n'a plus guère été préparé par la suite, c'est le cas du sulfate sulfatopentammine. Même lorsque les sulfates sont bien connus, leur constitution est souvent hypothétique, par suite des difficultés qui se présentent pour le dosage des ions sulfuriques dissimulés. Enfin, il existe un assez grand nombre de sulfates acides dont la composition même est mal déterminée: ainsi le chlorosulfate acide de pentammine.

Ce sont ces différentes considérations qui m'ont amené à étudier les sulfates de cobaltammines et en particulier les sulfates de pentammines et de tétrammines.

Mes recherches ont été poursuivies au laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences de Paris. Il m'est impossible d'exprimer comme je le voudrais toute ma gratitude à M. le professeur Georges Urbain, pour son accueil si bienveillant et ses conseils si paternels. Mais ce dont je lui suis pardessus tout reconnaissant, c'est de m'avoir permis de vivre quelques années dans cette atmosphère d'activité intellectuelle, de jeunesse d'imagination et de désintéressement scientifique dont il a imprégné son laboratoire et dont tous ceux qui ont travaillé à ses côtés gardent un souvenir ineffaçable.

CHAPITRE PREMIER

APPLICATION DE LA MÉTHODE DES CONDUCTIBILITÉS A L'ÉTUDE DES SULFATES DE COBALTAMMINES

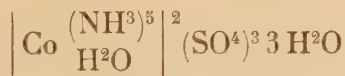
Le sulfate de roséopentammine préparé par Frémy ⁽¹⁾ a été étudié par Gibbs et Genth ⁽²⁾ et surtout par Jorgensen ⁽³⁾. On connaît un sulfate neutre de formule brute :



et un sel acide auquel Jorgensen attribue la composition :



Ce savant a montré que trois des molécules d'eau du sulfate neutre s'éliminent facilement, le sel restant roséo ; les deux dernières molécules d'eau s'éliminent plus difficilement et leur départ est accompagné d'un changement de constitution du complexe. Il y aurait donc dans le sulfate roséo deux molécules d'eau de constitution. La systématique de Werner lui attribue la formule :



Il m'a semblé qu'il y avait lieu, d'une part, d'examiner avec attention les motifs qui ont conduit Werner à adopter la for-

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique* [3], 35 (1852).

⁽²⁾ *Journal für praktische Chemie*, 72, 148 (1857).

⁽³⁾ *Journal für praktische Chemie*, 31, 49 (1885). — *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 17, 455 (1898).

mule précédente et d'en discuter la valeur, et, d'autre part, d'étudier avec soin la formation des sulfates acides.

Avant d'aborder cette étude, j'ai cru nécessaire de trouver une méthode rapide de dosage des sels préparés et n'exigeant qu'une faible quantité de substance.

La méthode d'analyse pondérale de ces composés la plus pratique et la plus sûre paraît être la suivante :

1° *Dosage électrolytique du cobalt.* Le sel est dissous dans 150 à 200 centimètres cubes d'eau ; on ajoute quelques centimètres cubes d'ammoniaque concentrée et quelques grammes d'acétate d'ammonium, on électrolyse la solution tiède avec une intensité de quelques dixièmes d'ampère.

2° *Dosage de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.* Dans la liqueur d'où l'on a séparé le cobalt par électrolyse, on précipite le sulfate de baryte après addition d'un petit excès d'acide chlorhydrique (1).

Cette méthode, très précise, et à laquelle j'ai toujours eu recours pour l'analyse exacte des sels que j'ai préparés, a l'inconvénient d'être assez longue et de nécessiter de 1 à 2 grammes de produit. D'autre part, elle ne donne aucune indication sur la fonction du radical sulfurique ainsi déterminé. Elle ne permet pas de distinguer, par exemple, l'ion SO_4 de l'acide sulfurique de l'ion SO_4 du complexe, dans les sels acides.

J'ai pensé que la méthode de Dutoit (2) permettrait une étude rapide de la composition du sel à analyser et pourrait, dans certains cas, donner des indications sur sa constitution. Cette méthode ne doit, d'ailleurs, exiger que 1 décigramme environ de substance ; elle consiste, on le sait, à suivre la con-

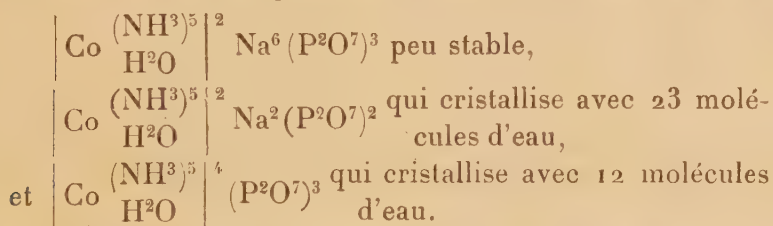
(1) Il est préférable de ne pas doser directement l'acide sulfurique dans la solution de sel de cobalt. Les nombres obtenus sont, par cette méthode, toujours trop forts.

(2) Volumétrie physico-chimique, par M. P. Dutoit (*Bull. Soc. Chim.*, Conférence du 12 mars 1910). La méthode de Dutoit est une modification de celle de Daniel Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXIII, 1891).

ductibilité électrique d'une solution du sel à étudier, à laquelle on ajoute progressivement un volume croissant d'une solution convenablement choisie. L'examen de la courbe obtenue en portant en ordonnées les conductibilités mesurées et en abscisses les quantités de réactif ajoutées, permet assez souvent de déterminer la composition du sel. En particulier, si le réactif ajouté précipite la solution primitive, il arrive fréquemment que cette courbe présente un point anguleux correspondant à la précipitation totale.

J'ai effectué de nombreux essais dans cette direction. Je n'en citerai que quelques-uns.

Essai de dosage du sulfate roséo par le pyrophosphate de sodium. — Lorsqu'à une solution de sel roséocobaltique on ajoute une solution concentrée de pyrophosphate de sodium, il se forme un précipité rose pâle qui se dissout dans un excès de réactif, pour reprécipiter ensuite abondamment. Jorgensen a montré ⁽¹⁾ qu'avec le sulfate roséo on pouvait, selon les proportions des deux sels en présence, obtenir trois sels bien définis :



Il était intéressant de rechercher si la méthode des conductibilités mettrait en évidence la formation de ces sels et permettrait un dosage du sulfate roséo au moyen d'une solution titrée de pyrophosphate.

En fait, la conductibilité électrique d'une solution étendue de sulfate roséo, à laquelle on ajoute des quantités croissantes d'une solution de pyrophosphate de sodium, varie d'une manière à peu près continue (courbe 1). Cette courbe se rapporte

⁽¹⁾ *Journal für praktische Chemie*, 23, 257 (1881).

à 10 centimètres cubes d'une solution de sulfate roséo contenant 0,005 molécule par litre et à une solution de pyrophosphate contenant 0,05 molécule par litre.

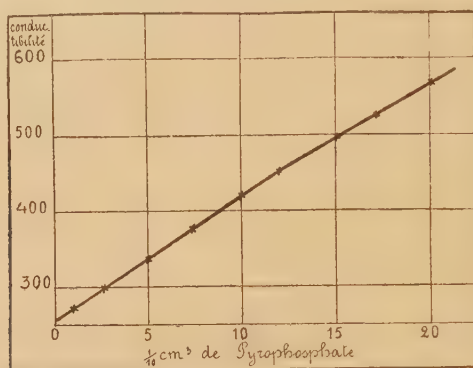


FIG. 1.

Si, au contraire, on mesure la conductibilité d'une solution de pyrophosphate à laquelle on ajoute peu à peu une solution de sulfate roséo, on obtient un point anguleux net pour la proportion : $4 \left\{ \left[\text{Co} \begin{pmatrix} \text{NH}^3 \end{pmatrix}^5 \right]^2 (\text{SO}^4)^3, 3 \text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4 \right\}$ (courbe 2). Cela correspondrait à la formation d'un sel double : $\left[\text{Co} \begin{pmatrix} \text{NH}^3 \end{pmatrix}^5 \right]^8 (\text{SO}^4)^6 (\text{P}^2\text{O}^7)^3$

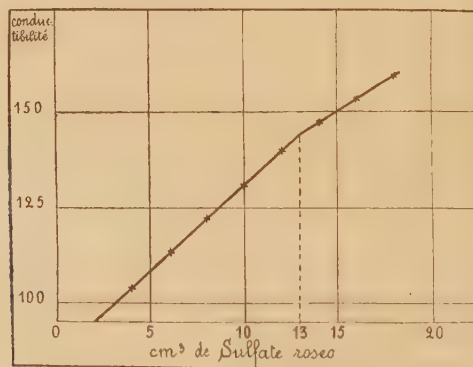


FIG. 2.

1 centimètre cube de pyrophosphate contenant 0,05 molécule par litre.
Solution de sulfate roséo contenant 0,005 molécule par litre.

APPLICATION DE LA MÉTHODE DES CONDUCTIBILITÉS

Mais il est clair que cette manière d'opérer n'est pas pratique au point de vue qui nous occupe.

Essais de dosage de l'acide sulfurique du sulfate roséo. — a) PRÉCIPITATION PAR LE CHLORURE DE BARYUM. — On obtient encore une courbe continue en ajoutant peu à peu la solution de chlorure de baryum à la solution de sulfate roséo (courbe 3).

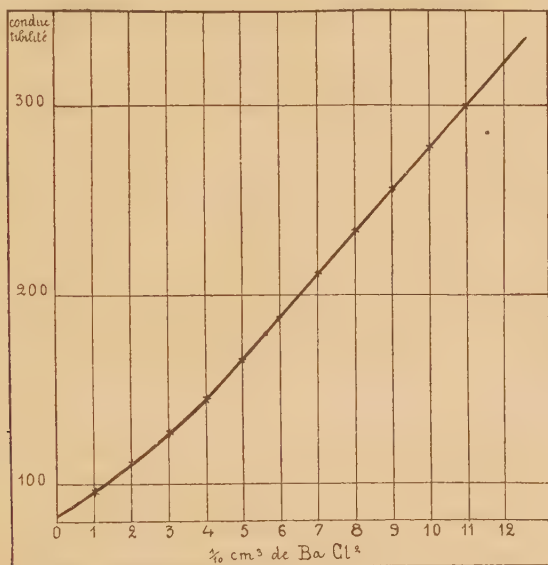


FIG. 3.

10 centimètres cubes de sulfate roséo à 0,005 molécule par litre.
Solution de Ba Cl² contenant 0,255 mol. par litre.

En opérant en sens inverse, au contraire, on obtient une discontinuité nette correspondant à la précipitation complète de l'acide sulfurique (courbe 4).

b) PRÉCIPITATION PAR L'ACÉTATE DE BARYUM. — La courbe 5 indique les résultats obtenus.

En comparant la courbe 5 à la courbe 3, on voit que l'on obtient avec l'acétate deux points anguleux qui n'apparaissent

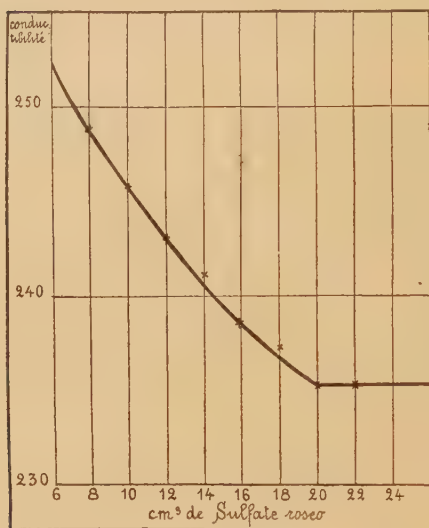


FIG. 4.

1 centimètre cube Ba Cl_2 , solution contenant 0,255 molécule par litre.

Sulfate roséo, solution contenant 0,005 molécule par litre.

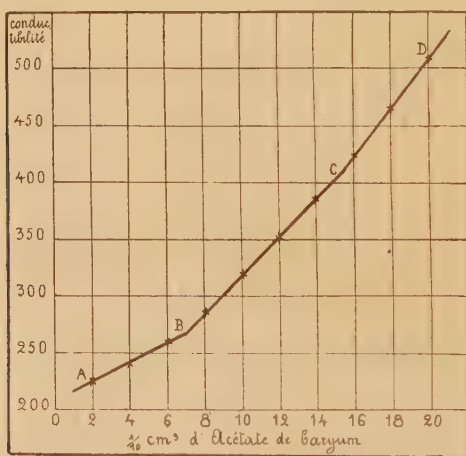


FIG. 5.

10 centimètres cubes sulfate roséo à 0,0134 So_4 par litre.

Acétate de baryum, 0,0935 atome Ba par litre.

pas avec le chlorure de baryum. Mais les droites AB, BC et CD sont trop peu inclinées les unes sur les autres pour permettre un dosage précis du sulfate. Il m'a semblé que la plus grande netteté des résultats obtenus avec l'acétate de baryum était due au fait que l'acide acétique est plus faible que l'acide chlorhydrique et j'ai pensé qu'en employant une solution de baryte on aurait quelque chance d'obtenir une méthode pratique d'analyse du sulfate roséo.

c) PRÉCIPITATION PAR LA BARYTE. — Comme j'espère le montrer dans la suite de ce travail, le titrage par la méthode de Dutoit des solutions de sulfates de cobaltammines au moyen d'une solution de baryte s'est trouvé être particulièrement fécond. Non seulement j'ai pu, par cette méthode, obtenir rapidement une analyse approchée de ces composés, mais j'ai acquis des données intéressantes sur leur constitution. Enfin cette méthode m'a été extrêmement précieuse pour l'analyse qualitative des sels de cobaltammines.

J'ai en effet préparé, au cours de mes recherches, un assez grand nombre de sulfates différents : sulfate roséo neutre, sulfates roséo acides, sulfates purpuréo neutre et acide, sulfates de tétrammine neutres et acides, roséo et purpuréo. Ces composés se ressemblent beaucoup, il est souvent impossible de les distinguer à leur aspect ; de plus, leurs réactions ne sont pas toujours très nettes, d'autant qu'ils se transforment assez facilement les uns dans les autres ; ces réactions exigent enfin l'emploi d'une masse de substance appréciable. Au contraire, l'aspect de la courbe obtenue par la mesure des conductibilités des mélanges des solutions de ces complexes et d'une solution de baryte est en général *absolument caractéristique*, comme le montre le tableau reproduit page 12. Enfin, il suffit d'une très petite quantité de matière pour en déterminer la nature. En effet, la solution de baryte employée contient, en général, un dixième de molécule par litre environ. On la verse, dixième de centimètre cube par dixième de centimètre cube, dans la solution à analyser, au moyen d'une burette de 2 centimètres

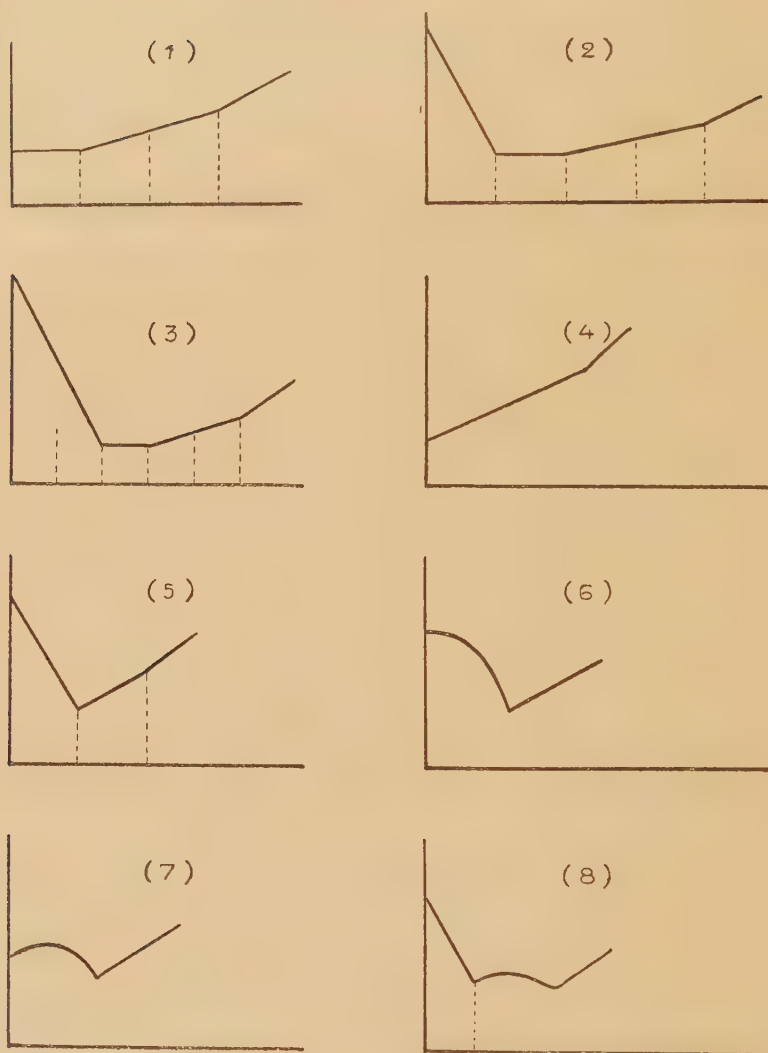


FIG. 6 a.

(1) Sulfate roséopentammine neutre. — (2) et (3) Sulfates roséopentamines acides. — (4) Sulfate purpuréopentammine neutre. — (5) Sulfate purpuréopentammine acide. — (6) Sulfate roséotétrammine neutre. — (7) Sulfate purpuréotétrammine neutre. — (8) Sulfate purpuréotétrammine acide.

On a porté en abscisses les quantités de baryte ajoutée à une solution du sel considéré et en ordonnées la conductibilité électrique mesurée.

cubes (graduée en centièmes de centimètre cube). Ces 2 centimètres cubes doivent suffire pour construire la courbe des conductibilités, ils correspondent à 2 dix-millièmes de molécule de baryte. La masse de sel employée doit donc être inférieure aux 2 dix-millièmes de sa masse moléculaire, soit environ 1 décigramme. En pratique, la plupart de mes essais ont porté sur des masses de quelques centigrammes. Dans ces conditions, il serait illusoire de chercher une grande précision dans la mesure des conductibilités et il est inutile, en général, d'opérer dans un thermostat. On peut également employer des électrodes mobiles. Ce seront, par exemple, deux disques de platine de 1 centimètre de diamètre et distants de 1 centimètre environ. Ces disques sont fixés verticalement par l'intermédiaire de deux fils de platine à deux tubes de verre contenant du mercure et réunis par une baguette de verre horizontale. Enfin une tige de verre verticale portant des bras horizontaux permet de saisir l'appareil et de le placer dans un récipient quelconque, les bras horizontaux reposant sur le bord du récipient.

Cet appareil présente sur les appareils à électrodes fixes que l'on emploie généralement le grand avantage de permettre un nettoyage facile, soit des électrodes, soit du récipient. Cela est particulièrement utile lorsqu'on précipite du sulfate de baryum. Il est à peu près impossible d'en débarrasser complètement les appareils avec les dispositifs courants. Les électrodes mobiles permettent en outre de varier, selon les circonstances, la forme et les dimensions des récipients (le volume de solution employé a varié de 25 à 200 centimètres cubes environ), tout en conservant les mêmes électrodes.

Avant chaque lecture, on retire les électrodes, on les égoutte en les touchant avec une baguette de verre qui sert d'agitateur, on verse un dixième de centimètre cube de solution de baryte, on agite et on replace les électrodes. Puis, on mesure la résistance électrique par la méthode classique du téléphone. L'expérience montre que les erreurs provenant de la manière

dont on replace les électrodes dans le récipient (distance des parois, orientation, etc.) sont absolument négligeables ⁽¹⁾. Une dizaine de points ainsi déterminés suffisent, en général, pour construire la courbe cherchée ⁽²⁾. Dans ces conditions, l'analyse qualitative d'un sulfate cobaltique assez rapidement soluble exige à peine une vingtaine de minutes.

(¹) Il n'en serait évidemment pas de même dans des mesures de haute précision.

(²) Il est préférable de construire les courbes de conductibilité, plutôt que celles des résistances. Pour éviter les calculs, il est commode d'avoir dessiné une fois pour toute la courbe $\lambda = \frac{100-n}{n}$, qui donne la conductibilité relative λ en fonction du nombre n lu sur la règle graduée.

CHAPITRE II

DOSAGE DES IONS SULFURIQUES DISSIMULÉS

J'ai également été amené, au cours de ces recherches, à étudier des sels sulfato, ou sulfates purpuréo, c'est-à-dire des sulfates dans lesquels une partie des ions sulfuriques ne sont pas libres, mais appartiennent au radical complexe. Au point de vue expérimental, un sel sulfato est, par définition, un sel où le radical sulfurique est, au moins en partie, dissimulé à ses réactifs habituels.

Lorsqu'il s'agit d'un chlorure purpuréo, du chlorure chloro-purpuréo $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}^2$ par exemple, il est facile de montrer qu'une partie de son chlore ne précipite pas à froid par l'azotate d'argent. En particulier, la méthode des conductivités met parfaitement en évidence qu'à la température ordinaire le tiers du chlore de ce chlorure est dissimulé⁽¹⁾. La courbe 6 (I) a été obtenue en précipitant, par le nitrate d'argent (solution dixième normale), 20 centimètres cubes d'une solution renfermant 0 gr. 5275 de chlorure purpuréo par litre. (Ces 20 centimètres cubes représentent $\frac{0,5275}{250,5} \times \frac{20}{1000} = 0,0000421$ molé-

(1) Il serait plus correct de dire : dissimulé par rapport au nitrate d'argent. Le chlorure purpuréo est suffisamment soluble pour permettre cette vérification, mais il est nécessaire que la solution soit fraîche; car elle évolue peu à peu avec libération d'une partie des ions chlore dissimulés.

cule de chlorure.) J'ai porté en abscisses le nombre de molécules d'azotate d'argent ajoutées pour une molécule de chlorure purpuréo et en ordonnées les conductibilités relatives ⁽¹⁾.

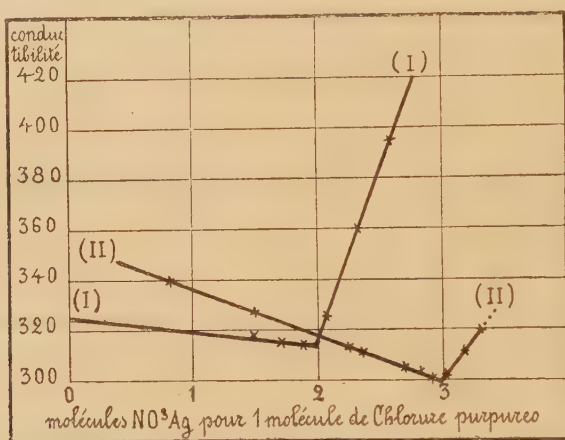


FIG. 6 b.

Deux des trois atomes de chlore seulement sont précipités par l'azotate d'argent. Au contraire, avec un sel roséo, la méthode des conductibilités met en évidence l'existence des trois ions libres. La courbe 6 (II) se rapporte à l'iode roséo

$\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)^3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{I}^3$. Elle correspond à la précipitation de 0 gr. 0735.

soit $\frac{0,0735}{543} = 0,000135$ molécule de ce sel.

Dans le cas des sulfates, au contraire, cette méthode ⁽²⁾ ne permet pas ou permet très difficilement de doser les ions sulfuriques libres ⁽³⁾. D'autre part, il est impossible d'utiliser la méthode ordinaire de dosage des ions sulfuriques par le sulfate de baryum, pour mettre en évidence les ions dissimulés et encore moins pour les doser. C'est qu'il est nécessaire, afin de

⁽¹⁾ Ce sont les inverses, à un facteur constant près, des résistances mesurées.

⁽²⁾ Appliquée à la précipitation par la baryte ou par un sel de baryum.

⁽³⁾ Nous en verrons des exemples dans la suite de ce travail.

rassembler le précipité de sulfate de baryum, de porter à l'ébullition les solutions au sein desquelles il se forme. A cette température, où les équilibres s'établissent facilement et rapidement, tous les radicaux sulfuriques sortent du complexe et précipitent; et, quelle que soit la constitution du sel dont on est parti, on obtient toujours l'acide sulfurique total. Pour échapper à ces phénomènes d'équilibre, il est nécessaire d'opérer à température aussi basse que possible.

Le dosage de l'acide sulfurique par le sulfate de benzidine satisfait à cette condition. Il n'est donc pas impossible, a priori, qu'il permette de séparer les ions sulfuriques libres, des ions sulfuriques dissimulés. Nous avons montré, M. le professeur Georges Urbain et moi⁽¹⁾, qu'il en est bien ainsi. Je reproduis ci-dessous le tableau indiquant quelques nombres obtenus, soit par la méthode à la benzidine, soit par la méthode au chlorure de baryum.

		SO ₄ % déterminé par	
		Ba Cl ²	Benzidine
Ions sulfuri- ques entiè- rement li- bres.	Sulfate acide roséopentam- mine ⁽²⁾	50,7	50,7
	Sulfate neutre roséotétram- mine.	44,2	44,1
Ions sulfuri- ques entiè- rement dis- simulés.	Nitrate sulfatopentammine ⁽³⁾ .	32	0
Ions sulfuri- ques en par- tie dissimu- lés (2 ions li- bres sur 4).	Sulfate acide sulfatopentam- mine ⁽⁴⁾	51,3	25,6
	Sulfate acide sulfatotétram- mine ⁽⁵⁾	55	27,3

(1) P. Job et G. Urbain, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CLXX, p. 843 (1920).

(2) Voir chapitre VIII.

(3) Jorgensen, *Journal f. prakt. Chem.*, 31, 262 (1885). A la température du bain-marié on trouve au contraire 30 0/0.

(4) Voir chapitre IX.

(5) Voir chapitre XIII.

Je rappelle que, pour doser l'acide sulfurique par le sulfate de benzidine ⁽¹⁾, on précipite la solution de sulfate par une solution chlorhydrique de benzidine. Le précipité chatoyant ainsi obtenu est filtré aussi rapidement que possible et lavé avec un peu d'eau pour éliminer l'acide en excès. Puis on perce le filtre et rassemble tout le précité dans un vase de Bohême. On étend d'eau, ajoute une goutte de phtaléine du phénol et titre à chaud avec une solution décimale de soude ⁽²⁾.

Dans la plupart des cas, il suffit pour obtenir des nombres corrects de faire la précipitation à température ordinaire ; dans d'autres, il est nécessaire d'opérer à 0 degré ⁽³⁾. L'expérience de nombreux dosages m'a montré que, de toutes manières, les nombres obtenus sont, en général, indépendants de l'excès de chlorhydrate de benzidine employé pour la précipitation, et, dans une large mesure, de la durée des opérations.

Les exemples précédents montrent que, si l'on suppose exactes les formules admises par Werner, le sulfate de benzidine permet de doser à 1 ou 2 pour 100 près les ions sulfuriques dissimulés. Réciproquement les résultats du dosage à la benzidine nous permettront, dans certains cas, de confirmer la constitution admise par nous pour les sels que nous préparerons. Nous admettrons enfin que nous pourrions, par la méthode précédente, doser les ions sulfuriques libres dans un mélange, comme nous avons pu le faire dans un sel pur ; il sera cependant nécessaire que la solution ne soit pas le siège de phénomènes d'équilibre trop rapides ⁽⁴⁾.

(1) Voir, par exemple, Treadwell, *Analyse quantitative*, 2^e édition (1919), p. 665.

(2) Dans ces conditions quelques décigrammes de sulfate cobaltique suffisent pour une analyse.

(3) C'est le cas du sulfate roséotétramine.

(4) La même méthode semble avoir été employée par M. Kling, sans que sa valeur ait été démontrée par des exemples nets [Kling, Florentin et Huchet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CLIX, p. 60 (1914)].

CHAPITRE III

I. SULFATE ROSÉOPENTAMMINE

PRÉPARATION. — COMPOSITION

Il est facile de passer du chlorure purpuréo au sulfate roséo par l'un des procédés indiqués par Jorgensen ⁽¹⁾. Le chlorure purpuréo $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right| \text{Cl}^2$ se dissout au bain-mairie dans l'ammoniaque étendue en donnant une solution rouge foncé de chlorure roséo basique. Cette solution peut être transformée directement en sulfate roséo par addition d'acide sulfurique, après élimination de l'ammoniaque en excès par un courant d'air. On précipite le sulfate roséo par l'alcool.

Il est préférable de passer par l'intermédiaire de l'oxalate roséo ⁽¹⁾. La solution de chlorure roséo basique, neutralisée par l'acide oxalique, précipite totalement (on ajoute au besoin de l'oxalate d'ammoniaque) à l'état d'oxalate roséo insoluble : $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}^2\text{O} \end{smallmatrix} \right| ^2 (\text{C}^2\text{O}^4)^3 4 \text{H}^2\text{O}$. On peut éliminer les traces d'oxalate lutéo que contient ce sel en le dissolvant dans l'ammoniaque très étendue et reprécipitant par l'acide oxalique. Il suffit de dissoudre l'oxalate roséo dans l'acide sulfurique étendu (50 grammes d'oxalate, 150 centimètres cubes d'eau, 350 centimètres cubes d'acide sulfurique à

⁽¹⁾ *Zeit. für anorg. Chem.*, 17, 455 (1898).

10 %) et de précipiter par l'alcool pour obtenir le sulfate roséo neutre pur.

On peut également obtenir ce sel, à partir du chlorure de cobalt du commerce, par l'intermédiaire du pyrophosphate roséo. On fait passer ⁽¹⁾ pendant quatre jours un fort courant d'air dans un mélange contenant 400 grammes de chlorure cobalteux, 100 grammes de chlorure d'ammonium et un litre d'ammoniaque. On filtre, puis traite la solution par un courant violent d'acide chlorhydrique, en évitant tout échauffement. On ajoute une grande quantité d'eau, sépare par filtration le chlorure purpuréo formé et précipite par un excès de pyrophosphate de sodium.

100 grammes du pyrophosphate roséo ainsi obtenu sont dissous à 0 degré dans un mélange de 50 centimètres cubes d'acide sulfurique et de 100 centimètres cubes d'eau. On verse dans 500 centimètres cubes d'alcool refroidi, filtre et lave à l'alcool. On redissout ensuite le précipité dans 100 centimètres cubes d'une solution contenant des volumes égaux d'eau et d'acide sulfurique, en maintenant la température à 0 degré. On étend d'eau, s'il est nécessaire, pour avoir une solution limpide et précipite par l'alcool. On obtient un sel roséo acide que l'on filtre, lave et traite par l'eau, qui le dissout pour laisser déposer le sulfate neutre beaucoup moins soluble.

Le sulfate roséo neutre ainsi préparé se présente sous l'aspect, soit d'une poudre cristalline dont la couleur varie du rouge orangé au rouge vif, soit de petits cristaux allongés rouge vif, soit même de petits cristaux rouge grenat très foncé (ces cristaux se forment par refroidissement dans une solution de sulfate roséo chauffée au bain-marie).

Sa composition correspond à la formule $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}(\text{SO}_4)^{2-} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sel déjà décrit par Jorgensen. Les nombreuses analyses que j'ai faites concordent parfaitement avec cette formule, comme l'indique l'exemple suivant :

(1) Ce procédé de préparation m'a été indiqué par M. le professeur G. Urbain.

Masse de matière	Cobalt %	SO ₄ %
1 gr. 7666	17,71	43,15
1 gr. 2582	17,68	43,35
Moyennes	17,70	43,25
Théorie	17,71	43,24

Le dosage de l'eau est beaucoup plus délicat. Il est difficile de déshydrater complètement le sel sans le décomposer. Quoiqu'il en soit, voici, à titre d'exemple, les résultats de la déshydratation de 6 gr. 393 de sel roséo dans l'étuve à 100 degrés.

Temps	Perte de poids en grammes	Perte %
18 heures	0,755	11,8
44 —	0,777	12,1
3 jours	0,791	12,4
5 —	0,800	12,5
7 —	0,818	»
9 —	0,835	13,05
11 —	0,844	»
13 —	0,864	13,5
14 —	0,864	13,5
Théorie	»	13,51

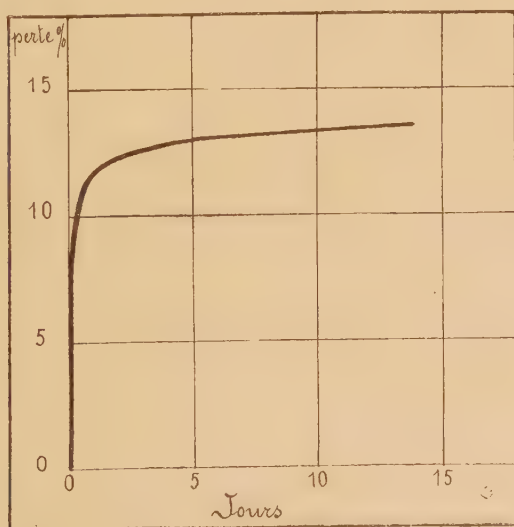


FIG. 7.

Nous reviendrons plus loin sur cette déshydratation.

II. SULFATE ROSÉO. — CONSTITUTION.

La question des formules de constitution, qui domine toute la chimie organique, est, en général, négligée en ce qui concerne la chimie minérale, sauf dans le domaine des complexes. Il est facile d'en trouver la raison.

On peut envisager les formules de constitution sous deux points de vue fort différents. Les uns pensent qu'elles doivent représenter l'arrangement réel des atomes dans la molécule : pour eux, une formule de constitution est vraie ou fausse, toutes les espèces chimiques ont une formule de constitution et une seule, aussi bien les sels simples que les sels complexes, aussi bien les composés minéraux que les composés organiques. Les autres estiment, au contraire, que l'édifice moléculaire est trop peu connu, trop compliqué et, sans doute, trop mobile, pour que nous puissions espérer en donner actuellement une représentation même schématique et que nos formules doivent se contenter de nous aider à classer les espèces chimiques et à en rappeler les propriétés. Mais la nature est trop riche pour qu'une formule puisse représenter parfaitement toutes les propriétés d'un corps. Il faudra donc, ou bien choisir un ensemble de phénomènes que l'on jugera arbitrairement plus importants et adopter la formule qui les représente le mieux, ou bien adopter plusieurs formules et les employer selon les circonstances et les propriétés à mettre en évidence. C'est la seconde méthode que l'on applique, en général, en chimie minérale, où l'on n'hésite pas à écrire l'acide sulfurique, tantôt SO^4H^2 , tantôt $\text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}$, tantôt $\text{SO}^2 (\text{OH})^2$. Et le chimiste est naturellement porté à attacher peu d'importance à des représentations aussi changeantes et qu'il ne peut considérer que comme des symboles plus ou moins commodes selon les cas.

Mais cette méthode, si souple, devient inapplicable dès que le nombre des espèces de compositions voisines devient considérable. C'est ce qui se produit pour la chimie organique et pour la chimie des complexes. Dans ces deux domaines, il est nécessaire de choisir un système de représentation à la fois simple et logique, permettant de classer le mieux possible cette multitude de composés de formules brutes identiques ou semblables. Le système adopté en chimie organique repose sur deux notions fondamentales : la notion de masse moléculaire et la notion de valence. Il est impossible de l'étendre à la chimie des complexes, car ces deux bases font ici défaut. En effet, nous ne savons pas déterminer, plus exactement nous ne savons pas définir, en général, la masse moléculaire d'un sel complexe, et, d'autre part, rien ne rappelle dans ces composés l'invariance de la valence du carbone. Werner a compris qu'il fallait chercher un autre invariant et il l'a trouvé dans l'indice de coordination ⁽¹⁾. Quant à la notion de masse moléculaire, il lui correspondra celle du nombre d'ions que donne le complexe en solution aqueuse diluée. Dès lors, ce savant put construire une systématique permettant de classer parfaitement les espèces connues, de prévoir l'existence de composés nouveaux et dont la fécondité s'affirma, par exemple, dans la découverte des complexes minéraux à pouvoir rotatoire.

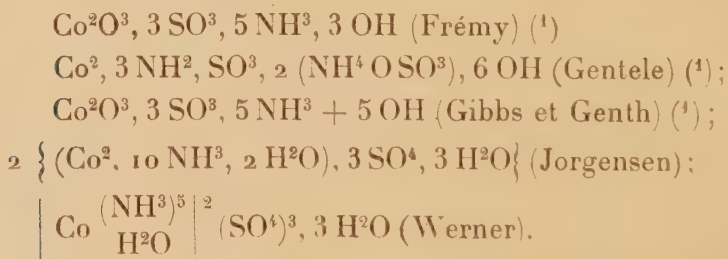
Mais, comme nous l'avons indiqué précédemment, le choix d'une formule unique pour un corps déterminé exige que l'on laisse de côté les phénomènes qu'elle représente mal, et le système de notation employé entraîne nécessairement le chercheur dans une direction déterminée, si bien que les nouvelles découvertes ne sauraient contredire une théorie à laquelle elles sont, la plupart du temps, conformes « par hypothèse ». Cette faiblesse inhérente à tout système rigide de formules de constitution apparaissait peu en chimie organique jusqu'à une

(1) Werner, *Neuere Auschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*. — Urbain et Sénéchal, *Introduction à l'étude des complexes*.

époque relativement récente. Sa réalité s'est manifestée par l'introduction des notions de tautomérisation et de transposition moléculaire. En chimie minérale, elle apparaîtra beaucoup plus grave, du fait que, dans les conditions habituelles, les complexes donneront lieu à beaucoup plus de phénomènes d'équilibre que les composés organiques.

En résumé, nous sommes obligés d'adopter un système de formules, sous peine de nous voir submergés par le flot sans cesse montant des composés complexes ; mais, par essence même, ce système sera imparfait. En principe, nous adopterons la systématique de Werner, qui constitue une classification satisfaisante ; mais nous nous astreindrons, dans chaque cas particulier, à rechercher jusqu'à quel point elle est conforme aux propriétés du sel considéré. Nous ne lui demanderons d'ailleurs pas plus qu'elle ne peut nous donner, et, de même que nous n'exigeons pas d'une photographie qu'elle nous rappelle la mobilité vivante d'une physionomie humaine, de même nous n'imposerons pas à une formule la tâche de nous représenter les aptitudes sans cesse changeantes d'une molécule chimique.

Les formules qui ont été successivement proposées pour le sulfate roséocobaltique sont les suivantes :



Je ne m'arrêterai qu'aux deux dernières, qui, seules, sont de véritables formules de constitution.

(¹) J'ai reproduit ces trois formules en équivalents.

Le raisonnement de Jorgensen est à peu près le suivant :

« D'une part, le sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}(\text{SO}_4)^{2-} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ contient 2 molécules d'eau de constitution. En effet, dans une étuve à vapeur d'eau fermée, le sel séché à l'air perd à 99 degrés un peu plus de 3 molécules d'eau (8,32 %, au lieu de 8,11 %); il n'est pas modifié; peu soluble dans l'eau, il présente encore toutes les réactions d'un sel roséo. Au contraire, si l'on fait passer un courant d'air sur le sel chauffé, il perd, à 98 degrés, un peu plus de 4 molécules d'eau. Mais il est devenu beaucoup plus soluble, sa solution présente une couleur rouge cerise foncé et paraît surtout contenir du sulfate sulfatopentammine.

D'autre part, sa formule doit être doublée, car il perd sur l'acide sulfurique à froid, 2 molécules *et demie* d'eau (6,9 %, au lieu de 6,75), à 105-110 degrés 4 molécules *et demie* d'eau » ⁽¹⁾.

Un certain nombre d'autres arguments ⁽¹⁾, et qui sont loin d'être sans valeur, sont mis en avant par Jorgensen pour montrer que la formule doit être doublée. Je n'y insisterai pas. Ce que je veux retenir de ce court exposé, c'est que l'existence de deux molécules d'eau de constitution est basée, comme la nécessité d'une formule doublée, sur l'allure d'un phénomène de déshydratation et que, si l'argumentation a paru assez faible dans le second cas pour qu'on soit revenu à la formule simple, elle peut également sembler un peu fragile dans le premier.

La formule de Werner met en évidence l'existence incontestable de trois ions sulfuriques libres pour deux atomes de cobalt. Quant à la présence de la molécule d'eau à l'intérieur de l'ion complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, elle est justifiée par les raisons suivantes :

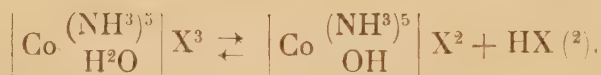
1° Cette formule met en évidence l'existence des deux molécules d'eau de constitution admises par Jorgensen. Nous

(1) Jorgensen, *Journal f. prakt. Chem.*, 29, 409 (1884).

venons de voir que le raisonnement de ce savant n'est pas absolument convaincant.

2° C'est la seule, ou, en tout cas, la plus simple qui soit compatible avec la valence de coordination (6) du cobalt. Il est évident que la valeur de cet argument est bien relative.

3° Les sels roséo ont, en général, une réaction légèrement acide. Cette réaction s'explique facilement, d'après Werner ⁽¹⁾, en admettant une hydrolyse interne qui s'exprime par la formule :



En même temps que cette réaction d'équilibre, il peut s'en produire une seconde :



C'est par ce mécanisme que se produirait la transformation si facile du chlorure roséo en chlorure purpuréo ⁽³⁾.

Bien que Werner ait pu préparer une série de sels « hydroxo » $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{OH} \end{array} \right| \text{X}^2$ (nitrate, chlorure, bromure, iodure et dithionate) ⁽⁴⁾, cette théorie d'hydrolyse n'en reste pas moins fort hypothétique.

L'action de la baryte sur le sulfate roséo m'a permis de donner à la fois une base solide à cette théorie et un argument nouveau en faveur de la formule de constitution des sels roséo ⁽⁵⁾.

(1) *Neuere Anschauungen*, etc.

(2) Dans ces formules, X représente un atome ou un radical monovalent.

(3) Cette transformation est appréciable au bout de quelques jours dans le sel solide et sec conservé à l'obscurité.

(4) *Berichte*, 40, 4098 (1907).

(5) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CLXX, p. 843 (1920).

CHAPITRE IV

CONSTITUTION DU SULFATE ROSÉO
ACTION DE LA BARYTE
SUR LES SOLUTIONS DE SULFATE ROSÉO

Lorsque l'on suit, par la méthode des conductibilités, la précipitation d'une solution d'un sulfate par une solution de baryte, la courbe indiquant les variations de la conductibilité électrique du mélange, en fonction du volume de baryte ajouté, présente un point singulier dont la position correspond à la précipitation complète de l'acide sulfurique. En pratique, on obtient, en général et dans des conditions convenables de dilution, deux droites qui se coupent suivant un angle plus ou moins ouvert. Pendant la précipitation :



tout se passe, si l'hydroxyde est soluble, comme si l'on en avait substitué une quantité équivalente à la quantité de sulfate précipité ⁽¹⁾. Selon la plus ou moins grande dissociation électrolytique du sulfate et de la base métallique, la conducti-

(¹) La concentration de la solution de baryte est assez grande pour que la dilution de la solution cobaltique reste constante.

bilité varie dans un sens ou dans l'autre. Après la précipitation complète, on ajoute au liquide une solution très conductrice et la résistance décroît rapidement. Dans le cas où l'hydroxyde est une base forte, l'angle des deux droites est très obtus, c'est le cas de la précipitation du sulfate de potassium (courbe I, fig. 8). S'il se produit une base insoluble, au contraire, l'angle des deux droites est aigu (courbe II, fig. 8)⁽¹⁾. Dans tous les

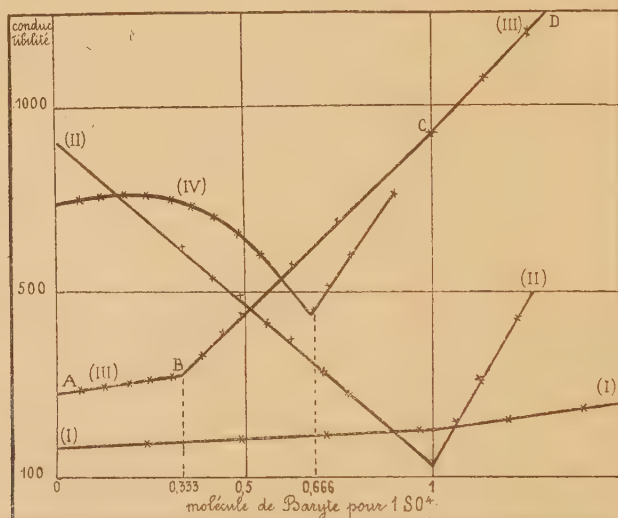


FIG. 8.

cas, le point anguleux correspond à l'addition de 1 molécule de baryte par ion sulfurique présent dans la solution.

La courbe obtenue en appliquant la même méthode à la précipitation du sulfate roséo est toute différente ; elle présente deux points anguleux : l'un B, bien marqué, correspond à l'addition de 1 molécule de baryte pour 3 ions SO^4 (c'est-à-dire pour 1 molécule de sulfate), l'autre C, moins net, correspond à l'addition de 3 molécules de baryte par molécule de

(¹) Cette courbe se rapporte au sulfate de cobalt ammoniacal.

sel, c'est-à-dire à la précipitation complète (courbe III, fig. 8). Il est facile de se rendre compte sur la figure 8 de cette différence d'allure. Les courbes ont été construites en portant en abscisses le nombre de molécules de baryte ajoutées par ion sulfurique présent dans la solution, et en ordonnées les conductibilités ⁽¹⁾ du mélange. La première se rapporte à la précipitation de 10 centimètres cubes d'une solution décimormale de sulfate de potasse ⁽²⁾, par une solution de baryte contenant 0,12 molécule par litre. Chaque centimètre cube de baryte cor-

respond à : $\frac{0,00012}{0,0001} = 1,2$ molécule de baryte par ion sulfu-

rique. La seconde se rapporte à la précipitation de 0 gr. 0735 de sulfate cobalteux ammoniacal ⁽³⁾, par une solution de baryte contenant 0,131 molécule par litre. Chaque centimètre cube de

baryte correspond à : $\frac{0,000131}{\frac{0,0735 \times 2}{395}} = 0,352$ molécule de baryte

par ion sulfurique. La troisième se rapporte à la précipitation de 10 centimètres cubes d'une solution renfermant 3 gr. 362 de sulfate roséo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}(\text{SO}_4)^3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ par litre. La solution de baryte contient 0,095 molécule par litre. Chaque centimètre cube de cette solution correspond à :

$\frac{0,000095}{\frac{3,362}{666} \times \frac{10}{1000} \times 3} = 0,627$ molécule de baryte par ion sulfu-

rique. Le tableau suivant donne les résultats des mesures correspondant à cette troisième courbe.

(1) Il s'agit toujours de conductibilités relatives.

(2) J'appelle normale une solution contenant une molécule par litre.

(3) SO_4Co , $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, poids moléculaire 395. Il est à remarquer que le minimum de la courbe correspond à la précipitation de tout l'acide sulfurique et pas seulement à la précipitation du sulfate cobalteux. Voir à ce sujet la note 1 de la page 93 (chap. XI).

Volumé de baryte en centimètres cubes	Nombre de molécules de baryte par ion SO_4	Conductibilités
0	0	228
0,1	0,06	237
0,2	0,125	246
0,3	0,19	254,5
0,4	0,25	262
0,5	0,31	281
0,61	0,38	335
0,7	0,44	391
0,8	0,5	448
1	0,63	567
1,2	0,75	685
1,4	0,88	801
1,61	1,01	932
1,8	1,13	1069
2	1,25	1202

La courbe III relative au sulfate roséo est caractéristique de ce sel. La position du premier point anguleux B est facile à déterminer avec une certaine précision; elle correspond à la précipitation du tiers de l'acide sulfurique du sulfate et cela dans de larges limites de température ⁽¹⁾ et de concentration ⁽²⁾. Cette méthode ⁽³⁾ nous donne donc un moyen de doser rapidement l'acide sulfurique du sulfate roséo ⁽⁴⁾, et dans certains

⁽¹⁾ Entre 0 et 20 degrés, l'abscisse du point B est indépendante de la température.

⁽²⁾ Il est difficile d'étudier l'influence de la dilution sur l'abscisse du point anguleux B. Dès que les solutions sont diluées, la précipitation du sulfate de baryte devient très lente et les mesures ne sont plus possibles. Il semble pourtant que la quantité de baryte correspondant à B, indépendante de la concentration jusqu'à des concentrations de l'ordre de 0,005 molécule par litre, augmente ensuite avec la dilution.

⁽³⁾ Pour les détails expérimentaux se reporter au chapitre 1.

⁽⁴⁾ Dans l'exemple précédent le point anguleux correspond à 0 cc. 525 de baryte, ce qui donne pour la proportion d'acide sulfurique :

$$\text{SO}_4 \text{ } \text{‰} = \frac{0,525 \times 0,000095}{0,03362} \times 96 \times 3 = 43,4 \text{ } \text{‰}.$$

C'est le nombre théorique à 1/2 % près. La précision est en général un peu plus faible.

cas, de déterminer la proportion de sulfate roséo contenu dans un mélange.

D'ailleurs la discontinuité correspondant à la précipitation du tiers de l'acide sulfurique apparaît plus nettement encore si l'on mesure la conductibilité de mélanges, à volume constant, de solutions correspondantes de sulfate roséo et d'hydrate de baryum. C'est ainsi que j'ai préparé une solution de sulfate roséo contenant 0,0045 molécule soit 0,0135 ion SO_4^{--} par litre et une solution de baryte à 0,0135 molécule par litre. J'ai mesuré les résistances électriques de 10 centimètres cubes de mélanges en proportions variables de ces deux solutions. Le tableau suivant donne le résultat de ces mesures.

Nombre de cc. de solution de baryte	Nombre de cc. de solution de sulfate roséo	Rapport du nombre de molécules de baryte au nombre d'ions SO_4^{--}	Résistance mesurée en ohms <i>(stat 9)</i>	Conduc- tibilité (1) %
10	0	∞	77,7	129
9,5	0,5	19	80,8	124
9	1	9	86,2	116
8,5	1,5	5,7	92,3	109
8	2	4	100,4	99,6
7,5	2,5	3	110,5	90,5
7	3	2,33	122	82
6,5	3,5	1,86	136	73,5
6	4	1,5	154	64,9
5,5	4,5	1,22	174	57,5
5	5	1	207	48,3
4,5	5,5	0,82	232	43,1
4	6	0,66	281	35,6
3	7	0,43	393	25,4
2,5	7,5	0,33	465	21,5
2	8	0,25	465	21,5
1,5	8,5	0,176	455	22
1	9	0,11	444	22,5
0,5	9,5	0,053	433	23,1
0	10	0	428	23,4

(1) Il s'agit toujours de conductibilité relative.

On voit sur les courbes correspondantes (courbes I des figures 9 et 10) que la résistance électrique de ces mélanges passe par un maximum nettement accusé pour une proportion de 75 % de sulfate, c'est-à-dire pour un mélange contenant une molécule de baryte pour une molécule de sulfate roséo. Ce maximum correspond à la précipitation du tiers de l'acide sulfurique du sulfate.

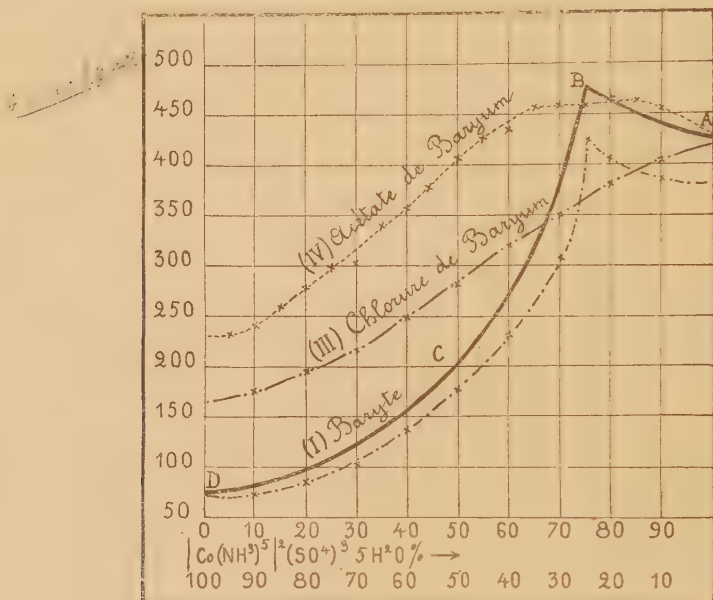


FIG. 9.

Il en est encore de même pour une concentration moitié de la précédente courbe II de la figure 10¹. Le minimum est moins accusé, mais correspond aux mêmes proportions de sulfate roséo et de baryte (1).

(1) J'ai porté, sur les mêmes figures, les courbes obtenues en remplaçant la baryte par le chlorure (III) ou l'acétate de baryum (IV). On remarquera que le point correspondant à la précipitation complète de l'acide sulfurique n'est pas un point singulier (50 %), mais que, dans le cas de l'acétate, on voit se dessiner la discontinuité correspondant à celle obtenue avec la baryte. On tirerait la même conclusion de la comparaison des figures 8 et 5.

La précipitation des ions sulfuriques par la baryte dans le sulfate roséo cobaltique se produit donc en deux phases : la première correspond à la précipitation de l'un des trois ions du complexe, la seconde à la précipitation des deux

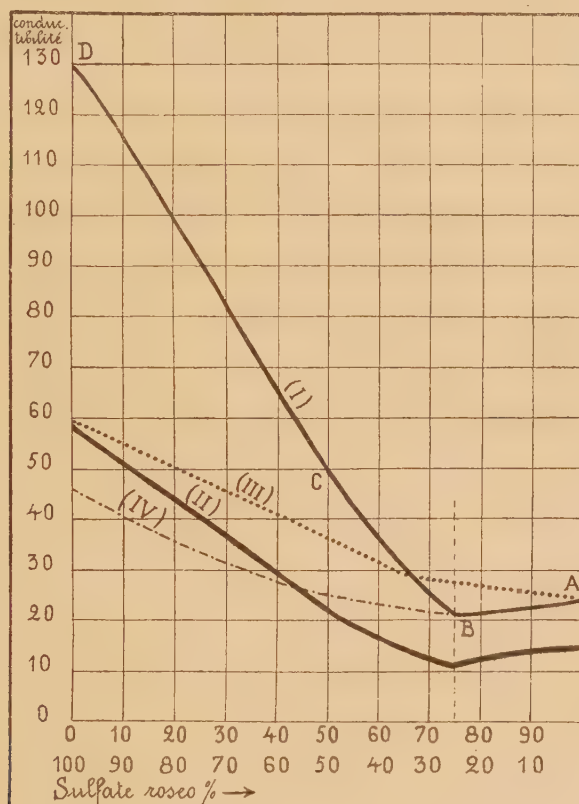
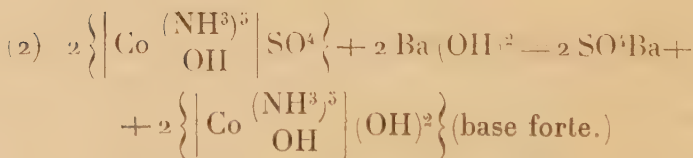
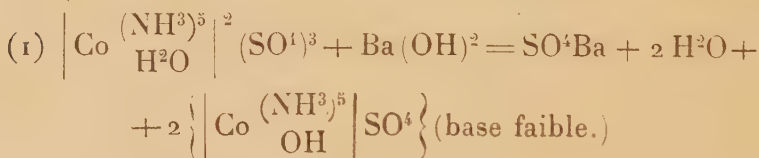


FIG. 10.

autres. Le sulfate de baryte étant insoluble, cette réaction consiste en une simple substitution du groupement oxhydryle au groupement sulfurique, et les résultats précédents peuvent s'énoncer de la manière suivante : lorsque, dans une solution de sulfate roséo, on remplace un ion SO_4^{4-} par deux ions OH^- , la conductivité reste à peu près constante (partie AB des courbes 8, 9, 10), elle augmente au contraire

considérablement lorsqu'on remplace ensuite les deux autres ions SO_4^{--} par quatre ions OH^- . Si l'on veut encore, les conductibilités des deux complexes $\left| \text{Co}(\text{NH}_3)^5 \right|^2 \begin{smallmatrix} (\text{SO}_4)^2 \\ (\text{OH})^2 \end{smallmatrix}$ (1) et $\left| \text{Co}(\text{NH}_3)^5 \right|^2 (\text{SO}_4)^3$ sont du même ordre de grandeur; cela n'est possible que si le premier, au contraire de tous les composés basiques complexes connus, est une base très faible. Les ions hydroxy du sel (1) sont donc beaucoup moins dissociés que les ions sulfuriques voisins; c'est précisément ce que l'on exprime en disant qu'ils sont dissimulés et en donnant au sel (1) la formule : $\left\{ \left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right|^2 (\text{SO}_4)^2 \text{ ou } 2 \right\} \left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right| \text{SO}_4 \}$

Dans cette précipitation, l'ion positif $\left| \text{Co}(\text{NH}_3)^5 \right|^{+++}$ du sulfate roséo ne joue donc pas le même rôle qu'un ion métallique simple, il prend part à la réaction. Il est naturel de supposer que cela tient à sa constitution, et d'admettre que l'oxhydroyle, qui pénètre à l'intérieur de l'ion complexe, vient y remplacer une molécule d'eau. L'ion roséo cobaltique sera donc $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right|^{+++}$ et les deux phases de la précipitation du sulfate par la baryte s'écriront :



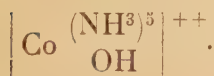
La première réaction est particulière au sulfate roséo et caractérise la présence d'une molécule d'eau à l'intérieur de l'ion complexe; la seconde est semblable à la précipitation

d'un sulfate métallique simple, et d'ailleurs l'allure de la courbe correspondante est la même que celle de la courbe du sulfate de potassium.

L'étude de l'action ménagée de la baryte sur le sulfate roséo colbatique nous montre donc que, en solution étendue, il se forme un composé intermédiaire de formule $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right| \text{SO}^4$. Ce composé est précisément celui dont Werner admet la formation par hydrolyse interne :



L'addition de baryte, en neutralisant l'acide sulfurique, favorise cette hydrolyse, qui se poursuit jusqu'à transformation complète de l'ion roséo : $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right|^{+++}$ en ion « hydroxo »



S'il en est ainsi, la soude doit avoir une action analogue à

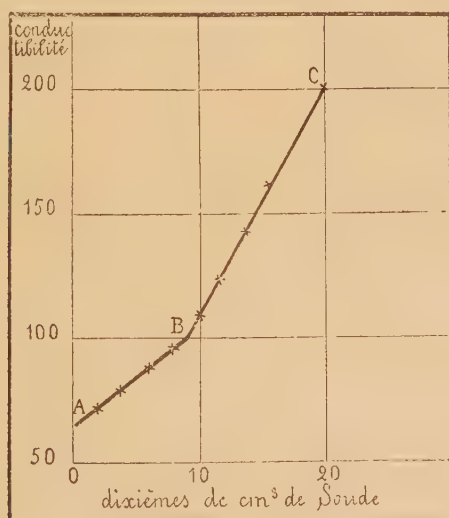


FIG. 11.

celle de la baryte, et favoriser l'hydrolyse du sulfate roséo. Mais le sulfate de soude restant dissous, la variation de conductibilité doit être peu différente avant ou après la formation de sulfate hydroxo. On doit donc, en suivant à la conductibilité l'action de la soude sur le sulfate roséo, obtenir deux droites peu inclinées l'une sur l'autre. C'est ce que l'expérience vérifie. La courbe 11 se rapporte à l'action, sur 0 gr. 06 de sulfate roséo, d'une solution de soude cinquième normale. Le point anguleux B, dont la position est d'ailleurs assez mal déterminée, correspond à environ 0 cc. 9 de soude, c'est-à-dire à deux molécules de soude pour une de sulfate et à la formation prévue de l'ion hydroxo.

CHAPITRE V

SULFATE HYDROXOPENTAMMINE

Si l'interprétation qui précède est exacte, si le sulfate roséo est entièrement transformé en sulfate « hydroxo » par l'action de la baryte, il doit être possible d'isoler ce dernier composé des mélanges de sulfate roséo et de baryte en proportion moléculaire.

Werner et ses élèves ont préparé, nous l'avons vu précédemment, les nitrate, chlorure, bromure, iodure et dithionate de cette série. Ils les obtiennent par action de l'ammoniaque sur les solutions du sel roséo correspondant (nitrate, chlorure, bromure), ou par double décomposition (bromure, iodure, dithionate). Le sulfate n'avait pas été préparé. Il suffit pour l'obtenir de mélanger, à froid, en présence d'eau, des quantités équivalentes de sulfate roséo et de baryte hydratée (15 gr. 5 de sulfate pour 7 gr. 4 de baryte). En solution suffisamment concentrée, le sulfate de baryte se rassemble parfaitement même à 0 degré et la liqueur filtrée est absolument limpide et d'un beau rouge foncé très intense.

Si l'on précipite, sans précaution, cette solution par l'alcool, on obtient un produit brun foncé dont la consistance rappelle celle du caoutchouc ou du soufre mou et qui, séché à l'air, donne une poudre rouge clair, très hygroscopique. Mais si l'on ajoute l'alcool par très petites portions, en agitant et évitant l'échauffement du liquide, on obtient un produit microcristallin, plus rouge que le sulfate roséo et dont la teinte

rappelle celle des composés purpuréo ⁽¹⁾. Ce produit est très soluble dans l'eau; sa solution paraît de tous points identique à la liqueur mère avant la précipitation par l'alcool; elle est alcaline aux réactifs colorés.

La composition du corps ainsi obtenu correspond à la formule : $\left| \begin{array}{c} \text{Co} \text{ (NH}_3\text{)}^5 \\ \text{OH} \end{array} \right| \text{SO}_4, 2 \text{H}_2\text{O} = 293$

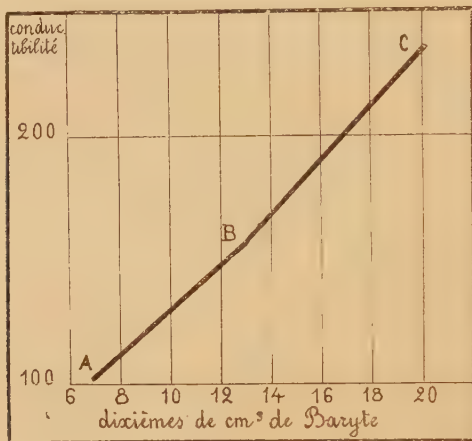


FIG. 12.

La moyenne de nos analyses donne en effet : $\text{Co}^0_{/0} 20,3$, $\text{SO}_4^0_{/0} 33,1$, les proportions théoriques correspondant à la formule précédente étant : $\text{Co}^0_{/0} 20,15$ et $\text{SO}_4^0_{/0} 32,75$.

C'est un sulfate normal : si l'on en précipite une solution par la baryte, en suivant sa conductibilité, on obtient la courbe ordinaire des sulfates de bases fortes, c'est-à-dire deux droites dont l'angle est très voisin de 180 degrés (courbe 12) ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Ce sel se conserve parfaitement à l'état solide. Mais sa solution s'altère rapidement, même à l'obscurité, en donnant un dépôt noirâtre.

⁽²⁾ Elle correspond à la précipitation de 0 gr. 0505 de sulfate hydroxo par une solution de baryte contenant 0,131 molécule par litre. Le point B correspond à 1,35 centimètre cube environ de baryte, d'où on déduit la proportion d'acide sulfurique $\text{SO}_4^0_{/0} = \frac{1,35 \times 0,000131 \times 96}{0,0505} = 33,5_{/0}$ qui, aux erreurs d'expérience près, est la quantité théorique.

C'est également une base faible. On peut en effet la neutraliser par l'acide sulfurique; en suivant cette neutralisation par la méthode des conductibilités, on obtient la courbe caractéristique des bases faibles. C'est ainsi qu'une solution contenant 0 gr. 033 de sulfate hydroxo a été traitée par une solution renfermant 0,06 molécule d'acide sulfurique par litre (courbe 13) ⁽¹⁾.

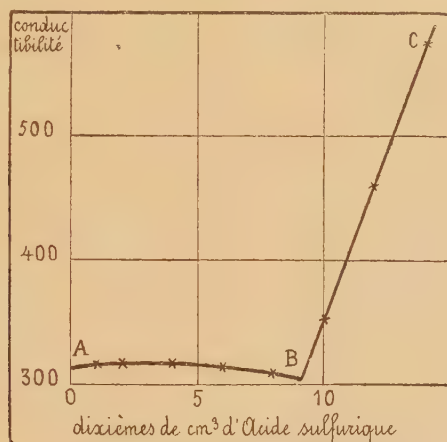


FIG. 13.

Cette courbe permet de doser l'oxhydryle contenu dans le sel. Il faut environ 0 cc. 92 d'acide sulfurique pour neutraliser 0 gr. 033; la proportion d'oxhydryle est donc :

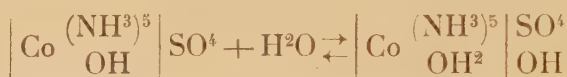
$$\frac{2 \times 0,92 \times 0,00006 \times 17}{0,033} = 5,7 \text{ } \%, \text{ la proportion théorique}$$

étant $\frac{17}{293} = 5,8 \text{ } \%$.

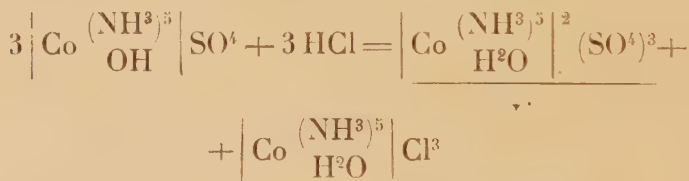
Conformément à nos prévisions, le sulfate obtenu contient un groupement OH par atome de cobalt et se comporte comme une base faible. C'est pour rappeler cette faible alcalinité,

(1) On sait que, dans le cas d'une base forte, la ligne AB de la figure 13 serait une droite à peu près symétrique de BC par rapport à l'axe des ordonnées.

qui distingue nettement ce sel des hydroxydes normaux d'ammines métalliques plus alcalins que la potasse, que nous lui donnerons la formule $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right| \text{SO}^4$. En principe, cependant, le corps représenté par cette formule, où l'ion OH est entièrement dissimulé, ne devrait pas avoir de propriétés basiques ⁽¹⁾. Si l'on veut, la formule « hydroxo » est une formule limite; dès que le sel est en solution, il se produit un équilibre entre les ions hydroxo et les ions roséo :



C'est pourquoi lorsqu'on neutralise la solution de sulfate hydroxo par un acide, on n'obtient pas de sel purpuréo. Quelles que soient les conditions dans lesquelles j'ai opéré et quel que soit l'acide employé, j'ai toujours obtenu (si la dilution n'est pas trop grande) un précipité de sulfate roséo. C'est ainsi qu'avec l'acide chlorhydrique on a la réaction :



Par suite de la faible solubilité du sulfate roséo, on ne peut pas obtenir de sel mixte à deux ions négatifs différents par action des acides sur le sulfate hydroxo.

L'étude de l'action de la baryte sur le sulfate roséo nous a donc fourni une méthode pratique d'analyse du sulfate roséo, elle m'a permis de donner une base expérimentale à l'hypo-

(1) Il faut remarquer d'ailleurs, que la courbe 13 semble indiquer un retard à la neutralisation au voisinage de l'origine. Il faudrait une certaine concentration d'ions H pour faire sortir les ions OH du complexe,

thèse de Werner sur l'hydrolyse et un argument nouveau en faveur de la constitution admise pour les sels roséo, enfin elle m'a conduit à isoler une espèce nouvelle, le sulfate hydroxopentammine ⁽¹⁾.

(¹) J'ai essayé, sans y parvenir, d'obtenir par une voie analogue le composé $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right| (\text{OH})^2$.

CHAPITRE VI

ACTION DE LA BARYTE
SUR LE SULFATE ROSÉOTÉTARAMMINE

Si l'action particulière de la baryte sur le sulfate roséo est due, comme nous l'avons supposé, à la présence d'une molécule d'eau à l'intérieur de l'ion complexe, des phénomènes analogues à ceux que nous avons observés doivent se produire pour des corps de constitution semblable; en particulier, si l'ion complexe d'un sulfate de cobaltamine contient 2 molécules d'eau, la discontinuité que nous avons vu se produire pour la précipitation du tiers de l'acide sulfurique, c'est-à-dire pour le remplacement de la molécule d'eau du complexe par 1 ion hydroxy, doit se retrouver pour le remplacement des 2 molécules d'eau de constitution par 2 ions oxhydyles. Pour le sulfate diroséo ou sulfate diaquotétramine $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^4 \\ (\text{H}^2\text{O})^2 \end{smallmatrix} \right]^{2+} (\text{SO}^4)^3$, qui ne diffère du sulfate aquopentamine que par le remplacement d'une molécule d'ammoniac par une molécule d'eau, cette discontinuité correspondra à la précipitation des deux tiers de l'acide sulfurique.

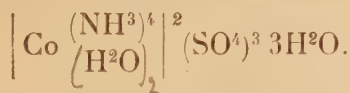
Le sulfate diroséo a été préparé et étudié par Jorgensen ⁽¹⁾. On l'obtient par dissolution du sulfate carbonatotétramine dans l'acide sulfurique étendu (30 grammes de sulfate carbo-

(¹) *Zeit. f. anorg. Chem.*, 2, 279 (1892).

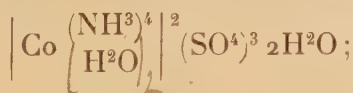
nato pour 600 grammes d'eau et 30 centimètres cubes de solution d'acide sulfurique à 2 molécules par litre) et précipitation ménagée par l'alcool (350 centimètres cubes pour les quantités précédentes).

Le sulfate carbonato lui-même $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{CO}^3 \end{smallmatrix} \right|^2 \text{SO}^4, 3\text{H}^2\text{O}$, signalé déjà par Vortmann ⁽¹⁾, se prépare par dissolution à chaud du carbonate cobalteux dans l'acide sulfurique étendu (en quantité juste suffisante pour que la dissolution soit complète). Il se produit un abondant dégagement de gaz carbonique ⁽²⁾. On verse le liquide ainsi obtenu dans une solution ammoniacale de carbonate d'ammoniaque (pour 20 grammes de CO^3Co , 250 centimètres cubes d'ammoniaque, 100 grammes de $\text{CO}^3(\text{NH}^4)^2$ et 500 centimètres cubes d'eau). On oxyde par un courant d'air pendant quelques heures, puis on évapore au bain-marie la solution, dont la couleur est devenue rouge sang, en ajoutant fréquemment du carbonate d'ammoniaque. On filtre, s'il est nécessaire. Lorsque le volume de la solution n'est plus que 200 centimètres cubes, on laisse refroidir lentement et l'on obtient un abondant dépôt de magnifiques cristaux rouge grenat presque noir, dont la longueur peut atteindre plusieurs centimètres et l'épaisseur quelques millimètres.

Quant au sulfate diaquotétrammine, c'est un précipité cristallin rouge vif, dont la couleur rappelle celle des composés purpuréo. Jorgensen et Werner attribuent à ce sel la formule :



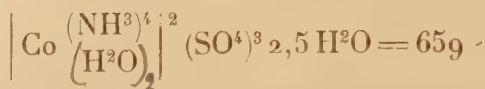
Vortmann avait trouvé une molécule d'eau de moins, soit :



⁽¹⁾ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 10, 1457.

⁽²⁾ Cette réaction montre que, dans ces conditions, l'ion CO^3 n'est pas dissimulé comme l'exigerait la formule du sulfate carbonato.

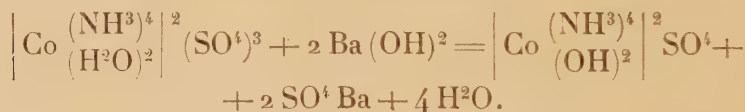
le sel que j'ai préparé paraît correspondre à une formule intermédiaire :



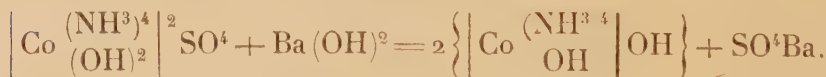
comme le montre le tableau suivant, donnant la moyenne d'analyses effectuées tant sur le sel hydraté que sur le sel après déshydratation à 85 degrés.

	Théorie pour :			Trouvé
	3 H ² O	2 H ² O	2,5 H ² O	
Co 0/0 . . .	17,66	18,15	17,9	17,85
SO ⁴ 0/0 . . .	43,1	44,3	43,7	44,1 ⁽¹⁾
H ² O 0/0 . . .	18,85	16,6	17,75	17,35 ⁽²⁾

Il est facile de prévoir que, si l'on suit, à la conductibilité, la précipitation du sulfate diaquotétrammine, on observera une première phase pendant laquelle les ions oxhydyles remplaceront les molécules d'eau à l'intérieur du complexe. Il se formera un sel « dihydroxo », c'est-à-dire une base peu dissociée, et la conductibilité variera peu :



Dans cette première phase, les deux tiers de l'acide sulfurique auront été précipités. Si l'on continue à ajouter de la baryte, il doit se former une base hydroxy forte et la conductibilité doit augmenter rapidement :



La courbe indiquant les variations de conductibilité d'une solution de sulfate diroséo en fonction du volume de baryte

(¹) Il est à remarquer que les nombres trouvés pour l'acide sulfurique sont presque toujours trop forts.

(²) 1 gr. 9875 par exemple a perdu 0 gr. 346 à 85 degrés.

ajouté doit présenter un point anguleux pour une proportion de réactif correspondant à la précipitation des deux tiers de l'acide sulfurique du sulfate.

L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

C'est ainsi qu'un dosage effectué au moyen d'une solution de baryte, contenant 0,119 molécule par litre, et sur deux solutions de concentrations différentes renfermant chacune 0 gr. 04252 de sulfate, a donné les résultats suivants ⁽¹⁾ :

Volume de baryte en cent. cubes	Nombre de molécules de baryte par ion SO ⁴	Conduc- tibilité		Volume de baryte en cent. cubes	Nombre de molécules de baryte par ion SO ⁴	Conduc- tibilité	
		1	2			1	2
0	0	740	405	0,8	0,485	660	335
0,1	0,0605	750	431	0,9	0,545	600	295
0,2	0,12	755	417	1	0,605	518	265
0,3	0,18	757	416	1,1	0,666	458	255
0,4	0,24	755	415	1,2	0,725	520	280
0,5	0,305	740	397	1,3	0,79	598	320
0,6	0,36	720	385	1,4	0,85	682	370
0,7	0,425	692	361	1,5	0,91	770	425

Ils sont reproduits sur les figures 8 (courbe IV) et 14 (courbes I et II).

La courbe IV de la figure 8 montre nettement que la discontinuité prévue se produit pour 2/3 molécule de baryte par ion SO⁴ présent, c'est-à-dire pour la précipitation des deux tiers de l'acide sulfurique. On voit sur la figure 14 que le volume de baryte correspondant au point anguleux est de 1 cc. 1 environ. Cela correspond à une proportion d'acide sulfurique précipité égale à :

$$\text{SO}^4 \text{ } ^0_0 = \frac{0,000119 \times 1,1 \times 96}{0,04252} = 29,5 \text{ } ^0_0.$$

(1) Chaque centimètre cube de solution de baryte correspond à :

$$\frac{0,000119 \times 659}{0,04252 \times 3} \text{ molécules par ion SO}^4.$$

Le pourcentage d'acide sulfurique total du sulfate est donc :
 $\frac{3}{2} \times 29,5 = 44,2 \text{ } ^0\text{/}_0$. C'est le nombre même trouvé par la pesée du sulfate de baryum. La courbe obtenue, caractéristique du sulfate diroséo, permet donc de le doser à quelques pour cent près. Elle se compose de trois parties :

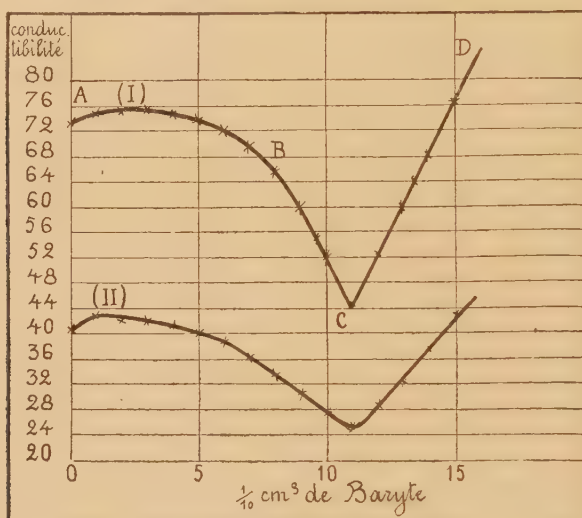


FIG. 14.

1° Une portion curviligne AB qui indique l'existence de phénomènes d'équilibre et qui correspond à peu près à la précipitation du tiers de l'acide sulfurique;

2° Une partie rectiligne BC qui correspond à la précipitation du second ion sulfurique;

3° Une partie CD correspondant à la précipitation du reste de l'acide sulfurique. Dès que, dans le dosage, on a dépassé le point C, la solution change de couleur: en même temps que du sulfate de baryum, il précipite un composé cobaltique et le complexe est entièrement décomposé ⁽¹⁾.

(1) Autrement dit, dans les conditions de l'expérience, le complexe :



L'étude des résistances électriques des mélanges à volumes égaux de solutions de baryte et de sulfate de diaquotétramine conduit aux mêmes résultats. L'exemple suivant se rapporte à une solution de baryte contenant 0,0119 molécule par litre et à une solution de sulfate renfermant 1 gr. 9875 dans 250 centimètres cubes, soit 0,01205 molécule par litre.

Proportion de sulfate %	Proportion de baryte	Conductibilités relatives
0	100	482
10	90	347
20	80	190
30	70	83,2
40	60	90
50	50	126
60	40	146
70	30	162
80	20	174
90	10	189,5
100	0	206

Le point B (fig. 15) correspond, aux erreurs d'expérience près, à 2 molécules de baryte pour 1 molécule de sulfate⁽¹⁾.

La forme de la courbe de précipitation du sulfate diroséo par la baryte nous a montré l'existence d'équilibres pendant la première partie de cette précipitation. Il est probable que ces équilibres n'auront plus lieu à température plus basse et que, en opérant au voisinage de 0 degré, nous obtiendrons un diagramme plus régulier. Voici le résultat d'un pareil dosage effectué à 6 degrés sur 0 gr. 039 de sulfate de tétrammine.

Volume de baryte en $\frac{1}{10}$ c. c.	Conduc- tibilités	Volume de baryte en $\frac{1}{10}$ c. c.	Conduc- tibilités	Volume de baryte en $\frac{1}{10}$ c. c.	Conduc- tibilités
0	83,5	5	79,5	10	50,5
1	83,2	6	74	11	61,5
2	82	7	68,5	12	74,5
3	83,2	8	62,5	13	89
4	83,2	9	54	14	104
				15	119

(1) $\frac{67,5 \times 0,0119}{32,5 \times 0,01205} = 2,04.$

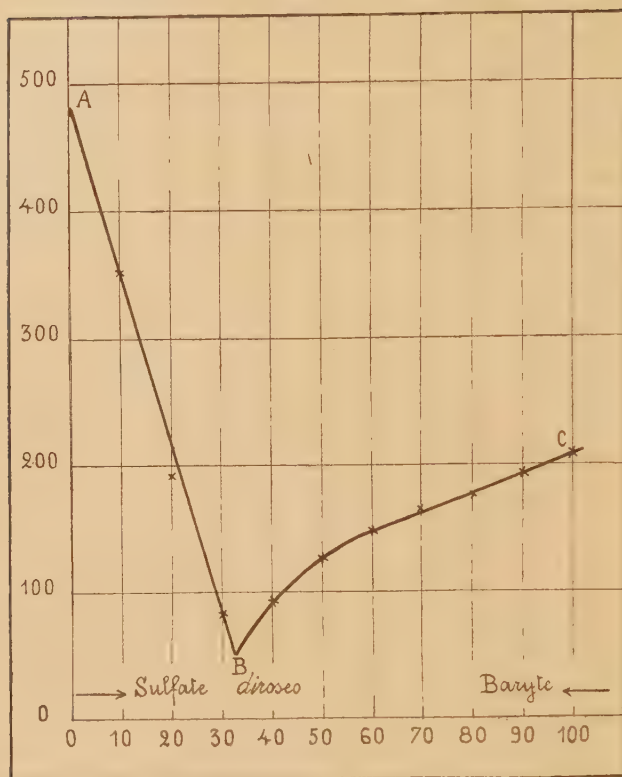


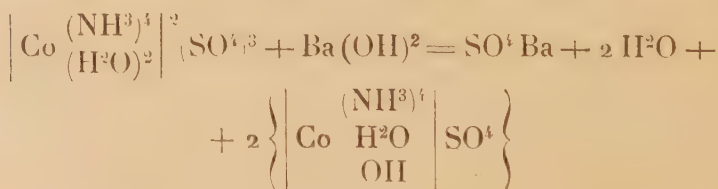
FIG. 15.

La courbe (fig. 16) comprend trois parties rectilignes :

1° AB correspond à la précipitation de $0,000119 \times 0,48$, soit, par molécule de sulfate, à la précipitation de :

$$\frac{0,000119 \times 0,48}{0,039 : 659} = 0,97 \text{ radicaux sulfuriques.}$$

Pendant cette première phase, il se produit la réaction :



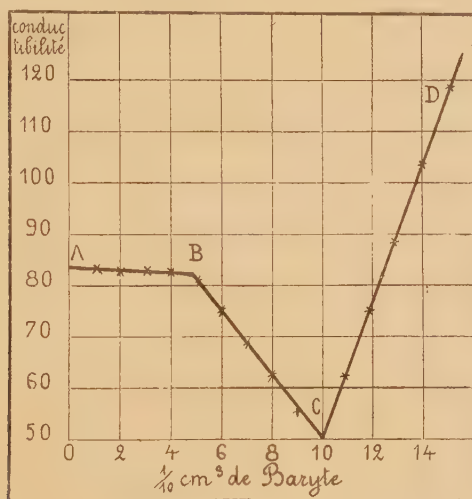
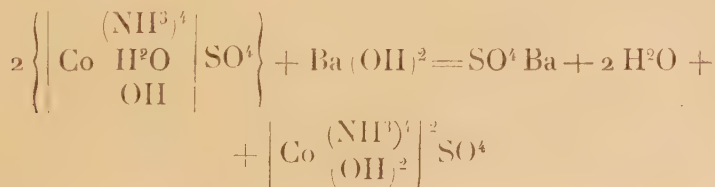


FIG. 16.

Le composé hydroxo-aquo formé est une base faible; comme dans le cas du sulfate roséopentammine, la conductibilité reste à peu près constante⁽¹⁾.

2° BC correspond à la précipitation de $\frac{0,000119 \times (1 - 0,48)}{0,039 : 659}$

soit 1,04 ions sulfuriques par molécule de sulfate, c'est-à-dire à la réaction :



Durant cette phase la conductibilité diminue sensiblement⁽²⁾.

Il est peu vraisemblable qu'une solution contenant le sel

(1) Ce sulfate hydroxo-aquo est connu. Il cristallise avec une molécule d'eau et a été préparé par Jorgensen [*Zeit. f. anorg. Chem.*, 16, 184 (1898)] sous le nom de sulfate basique de diaquotétrammine, puis par Werner et ses élèves [*Ber.*, 4, 4113 (1907)].

(2) Elle est divisée par 1,7 environ.

dihydroxo $\left| \text{Co} \begin{pmatrix} \text{NH}_3^3 \end{pmatrix}_4 \begin{pmatrix} \text{OH} \end{pmatrix}_2 \right|^2 \text{SO}_4$ puisse être beaucoup moins conductrice que la solution primitive. Celle-ci contient, en effet, 3 ions divalents et 2 ions trivalents; la solution de sulfate aquohydroxo ne contient plus que 4 ions divalents. Si donc la conductibilité est restée constante pendant la première phase de la précipitation, c'est que l'ion aquohydroxo est plus conducteur que l'ion diaquo. A fortiori l'ion dihydroxo devrait-il être plus conducteur encore et la résistance électrique finale devrait être du même ordre que la résistance initiale. D'une manière plus précise, pour expliquer la grande conductibilité relative de l'ion hydroxo-aquo, il faut admettre qu'il se dissocie en libérant des ions oxhydroyles; la faible conductibilité du sulfate dihydroxo exige que son ion complexe soit beaucoup moins dissocié bien qu'il renferme deux fois plus d'hydroxyles⁽¹⁾. Il est donc probable que le produit de la seconde réaction n'est pas le sulfate dihydroxo et que l'ion $\left| \text{Co} \begin{pmatrix} \text{NH}_3^3 \end{pmatrix}_4 \begin{pmatrix} \text{OH} \end{pmatrix}_2 \right|^2$ n'existe pas. Sans doute la présence de deux hydroxyles à l'intérieur du complexe amène-t-elle une condensation avec formation d'un ion polymérisé, comme il s'en présente de nombreux dans l'histoire des sels de tétrammine⁽²⁾.

J'ai essayé d'isoler ce composé, afin d'étudier sa constitution. Je n'y suis pas parvenu. En traitant 11 gr. 3 de sulfate diaquo par 10 gr. 65 de baryte hydratée $2\text{Ba}(\text{OH})_2$ pour une molécule de sulfate) et précipitant par l'alcool la liqueur rouge, à réaction alcaline, ainsi obtenue après filtration du sulfate de baryum), j'ai cependant recueilli un produit violet pâle à peu près insoluble dans l'eau et qui, en présence d'acide

(1) En admettant que tous ces ions complexes ont la même mobilité, on trouve que l'ion dihydroxo devrait être près de trois fois moins dissocié que l'ion hydroxo-aquo.

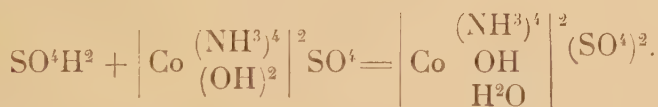
(2) C'est ainsi que l'action de la chaleur sur le sulfate hydroxo-aquo le transforme en sel d'octammine diol [Werner, *Ber.*, 4, 4434 (1907)]. Voir également les chapitres XIII et XIV.

chlorhydrique, donne un résidu blanc qui contient encore du cobalt. Cette poudre perd près du quart de son poids dans l'étuve à 90 degrés. Mes analyses, d'ailleurs peu concordantes, ne m'ont pas permis d'établir sa formule.

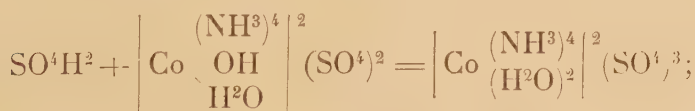
Si, sous l'action de la baryte, il se produit une polymérisation de l'ion complexe, cette polymérisation est réversible. Car, lorsque l'on traite par l'acide sulfurique une solution de sulfate diaquo dont deux ions SO^4 ont été précipités et que l'on suit cette opération à la conductibilité, on obtient la courbe inverse de la courbe de précipitation, comme le montre l'exemple suivant :

0,0000875 molécule environ de sulfate ont été précipités par la baryte (2 $\text{Ba}(\text{OH})^2$ pour 1 molécule de sulfate), puis traités par l'acide sulfurique décijnormale⁽¹⁾.

La partie AB (fig. 17), qui correspond à l'addition de 1 molécule d'acide sulfurique pour 1 molécule de sulfate, caractérise la neutralisation d'une base très faible :



La partie BC correspond à la réaction :



elle n'est accompagnée que d'une très faible augmentation de conductibilité.

Comme pour le sulfate de pentammine, on peut supposer que la soude aura une action analogue à celle de la baryte. Voici les résultats (fig. 18) du traitement par la soude décijnormale de 5 centimètres cubes d'une solution contenant 2 gr. 8185 dans 251 centimètres cubes. Malgré l'allure un peu étrange des courbes, on voit qu'elles pré-

(1) 1/10 de molécule par litre.

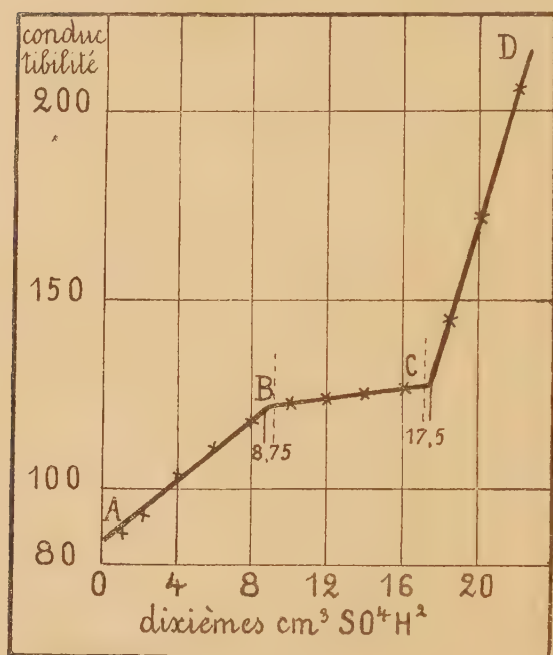


FIG. 17.

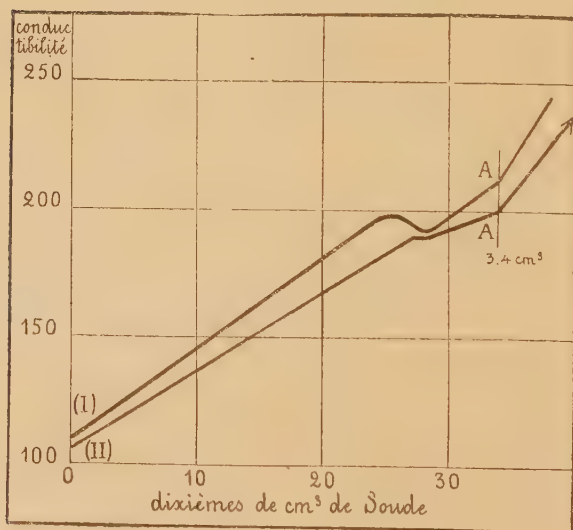


FIG. 18.

sentent une discontinuité pour 3 cc. 4, soit 0,00034 molécule de soude. La quantité de sulfate employé était de

$$\frac{2,8185 \times 5}{251} \times \frac{1}{659} = 0,0000852 \text{ molécule.}$$

Le point anguleux A correspond donc à $\frac{34}{8,52} = 4$ molécules de soude pour une molécule de sel, c'est-à-dire au remplacement, par des radicaux hydroxy, des 2 molécules d'eau de l'ion complexe.

Il nous reste à expliquer la différence d'allure de la courbe de précipitation par la baryte du sulfate diroséo à la température ordinaire et au voisinage de 0 degré. Il est probable qu'elle est due à la présence, en équilibre avec les ions roséo d'ions sulfato qui, sous l'influence de la baryte, se transforment en ions roséo⁽¹⁾. L'existence des ions sulfato est démontrée par le fait qu'à température ordinaire une partie de l'acide sulfurique du sulfate diaquo est dissimulée au chlorhydrate de benzidine. En effet, 0 gr. 2235 de sulfate précipités à 0 degré par la benzidine correspondent à 20 cc. 6 de soude décinormale, ce qui représente une proportion de SO^4 égale à $\frac{1}{100} \times$

$\times \frac{10,3 \times 96}{0,2235} = 44,2\%$, soit le pourcentage théorique. Au contraire, si la précipitation a lieu à la température ordinaire, on n'obtient qu'environ 38 % d'acide sulfurique. C'est ainsi que 20 centimètres cubes d'une solution de 2 gr. 8185 dans 251 centimètres cubes correspondent à 8 cc. 9 de soude, d'où :

$$\text{SO}^4\% = \frac{1}{1000} \frac{8,9 \times 96 \times 125,5}{2,8185} = 38\%.$$

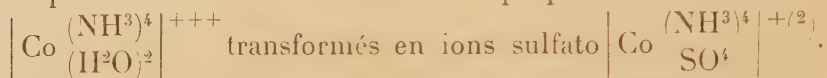
De même, 60 centimètres cubes d'une solution contenant 0 gr. 2126 dans 100 centimètres cubes correspondent à 4 cc., 95 de soude, ce qui donne :

$$\text{SO}^4\% = \frac{1}{10} \frac{4,95 \times 96}{6 \times 0,2125} = 37,5\%.$$

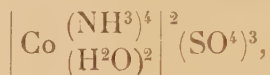
(1) C'est pourquoi la conductibilité augmente au début de la précipitation.

A température ordinaire, la benzidine ne décèle donc que $\frac{3 \times 37,5}{44,2} = 2,6$ ions SO^4 (1). Si l'on admet que la précipi-

tation du sulfate de benzidine est assez rapide pour que les réactions d'équilibre n'aient pas le temps de se produire, on peut déduire de ces résultats la proportion d'ions roséo



Soit x la proportion de sulfate sulfato $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^2 \text{SO}^4$ formé et $1-x$ la proportion restante de sulfate diaquo :



on a évidemment :

$$3(1-x) + x = 2,6 \quad x = 0,2.$$

Il y aurait 20 % des ions diroséo, transformés en ions sulfato à température ordinaire (3).

En résumé, nous avons pu prévoir l'allure des phénomènes de précipitation par la baryte du sulfate diaquotétrammine. La théorie que nous avait suggérée l'étude du sulfate d'aquopentammine s'étend donc sans difficulté au cas du sulfate diroséo. C'est une confirmation sérieuse, tant de cette théorie elle-même et des conclusions que nous en avons tirées sur la constitution des sels roséo, que de la formule admise par nous, à la suite de Werner, pour le sulfate diroséo.

(1) A la température du bain-marie, la précipitation par la benzidine donne 29,7 % d'acide sulfurique, soit 2 ions SO^4 seulement décelables.

(2) Ou $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{SO}^4 \\ \text{H}^2\text{O} \end{array} \right|^{+}$. Voir à ce sujet le chapitre xiii.

(3) A la température du bain-marie $3(1-x') + x' = 2$, d'où : $x = 0,5$.

CHAPITRE VII

CONSTITUTION DU SULFATE ROSÉO

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU SULFATE ROSÉO

Si l'étude de l'action de la baryte sur le sulfate roséo nous a donné des arguments nouveaux en faveur de la formule de Werner, ces arguments, cependant, ne sont pas directs. Tout au plus, peut-on dire, avons-nous montré, que, s'il existe deux molécules de constitution dans le sulfate roséo, il est naturel de supposer qu'elles font partie de l'ion complexe positif. Encore faut-il démontrer, d'une façon plus solide que ne l'a fait Jorgensen, l'existence même de ces deux molécules d'eau de constitution.

J'ai donc repris d'une manière plus précise les expériences de déshydratation entreprises par ce savant et que j'ai résumées précédemment. Afin de saisir l'instant où le sel change de constitution, j'ai suivi pas à pas la déshydratation du sel roséo à température constante. Il est facile, en effet, de faire de temps en temps des prélèvements sur ce sel, de les dissoudre et de les doser à la baryte par la méthode des conductibilités. Tant que le sel est resté du sel roséo pur, la courbe obtenue doit être la courbe caractéristique du sulfate roséo et la proportion de sulfate roséo trouvée, rapportée au sel hydraté, doit rester constante. Dès que le sulfate roséo se décomposera, la courbe prendra une allure différente due à la présence d'un nouveau sel, qu tout au moins la proportion de sulfate roséo rapportée au sel primitif, diminuera.

23 gr. 555 de sulfate roséo $\left| \begin{array}{c} \text{Co} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}^2\text{O} \end{array} \right|^2 (\text{SO}^4)^3 3 \text{H}^2\text{O}$ ont donc

été placés dans une étuve à 75 degrés, la température étant maintenue aussi constante que possible. Avant tout échauffement, 0 gr. 0675 de ce sel dosés à la baryte correspondent (premier point anguleux) à 0 cc. 98 de baryte (courbe 19).

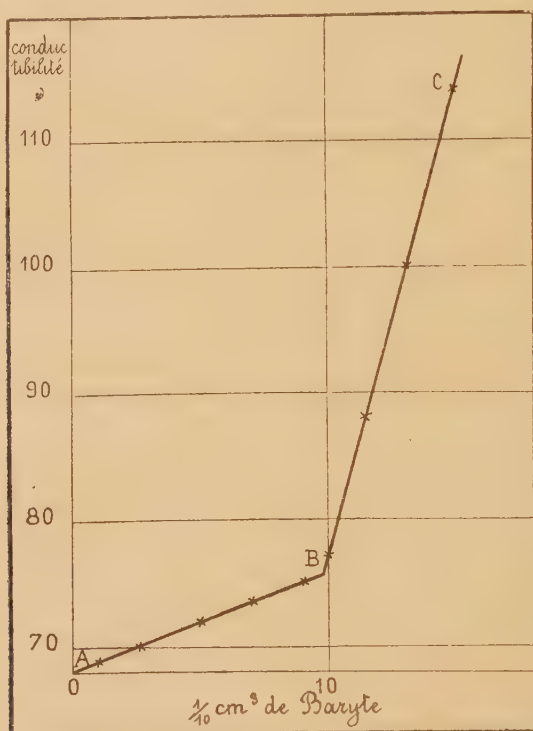


FIG. 19.

Après une heure trente de chauffage, le sel a perdu 1 gr. 0885, c'est-à-dire 4,6 % de son poids primitif. Restent donc 22 gr. 4675, sur lesquels ont été prélevés 0 gr. 4425, dont 0 gr. 0645, dosés par la méthode des conductibilités, donnent 0 cc. 96 de baryte. Ces 0 gr. 0645 correspondent à $0,0645 \times \frac{100}{100 - 4,6} = 0 \text{ gr. } 0675$ de sel hydraté primitif.

Les 22 gr. 0248 restant perdent 0 gr. 5947 en deux heures. Ces 22 gr. 0248 correspondent à un poids de sel hydraté égal

à $22,0248 \times \frac{100}{100 - 4,6}$, la perte totale de poids rapportée au sel primitif est donc :

$$0,5947 + 22,0248 \left(\frac{100}{95,4} - 1 \right)$$

ce qui donne une perte proportionnelle de :

$$\frac{0,5947 + 22,0248 \left(\frac{100}{95,4} - 1 \right)}{22,0248 \frac{100}{95,4}} = 7,2 \%$$

Restent 21 gr. 43, dont on a prélevé 0 gr. 279. 0 gr. 058 correspondant à 0 gr. 062 de sel primitif, dosés à la baryte, exigent 0 cc. 91 de ce réactif.

Et ainsi de suite. Sans donner le détail fastidieux des prélèvements, des mesures et des calculs, j'en résumerai les résultats dans le tableau suivant :

Temps en heures	Perte de poids %	Nombre de molécules d'eau éliminées	Prélè- vements	Prélèvement rapporté au sel primitif	Nombre de c. c. de baryte	Nombre de c. c. de baryte pour 1 gramme de sel hydraté	Sulfate roséo (1) % de sel primitif
0	0	0	0,0675	0,0675	0,98	$\frac{0,98}{0,0675} = 14,4$	100 0/0
1 h. 30.	4,6	1,5	0,0645	0,0675	0,96	$\frac{0,96}{0,0675} = 14,2$	$\frac{14,2}{14,4} = 99 \frac{0}{0}$
3 h. 30.	7,2	2,65	0,058	0,0625	0,91	$\frac{0,91}{0,0625} = 14,5$	$\frac{14,5}{14,4} = 100 \frac{0}{0}$
7 h.	8,5	3,15	0,071	0,0775	0,94	$\frac{0,94}{0,0775} = 12,1$	$\frac{12,1}{14,4} = 84 \frac{0}{0}$
2 h. 10.	9,7	3,6	0,0795	0,088	0,90	$\frac{0,90}{0,088} = 10,2$	$\frac{10,2}{14,4} = 71 \frac{0}{0}$
5 h. 25.	10,11	3,75	0,104	0,116	1,18	$\frac{1,18}{0,116} = 10,1$	$\frac{10,1}{14,4} = 70 \frac{0}{0}$
23 h. 15.	10,53	3,9	0,091	0,1015	0,81	$\frac{0,81}{0,1015} = 8$	$\frac{8}{14,4} = 55 \frac{0}{0}$
36 h. 10.	11,17	4,15	0,13	0,146	0,98	$\frac{0,98}{0,146} = 6,7$	$\frac{6,7}{14,4} = 46 \frac{0}{0}$

(1) Pour calculer la proportion de sulfate roséo, on admet que la partie AB des courbes (19 par exemple) correspond à la précipitation du tiers de l'acide

Pour toutes ces mesures, les courbes de dosage à la baryte sont les courbes caractéristiques du sulfate roséo.

On voit que le sel est resté entièrement roséo tant que la perte de poids a été inférieure à 8 %. Ce fait apparaît encore plus nettement sur la courbe 20 (I) qui donne, en fonction du

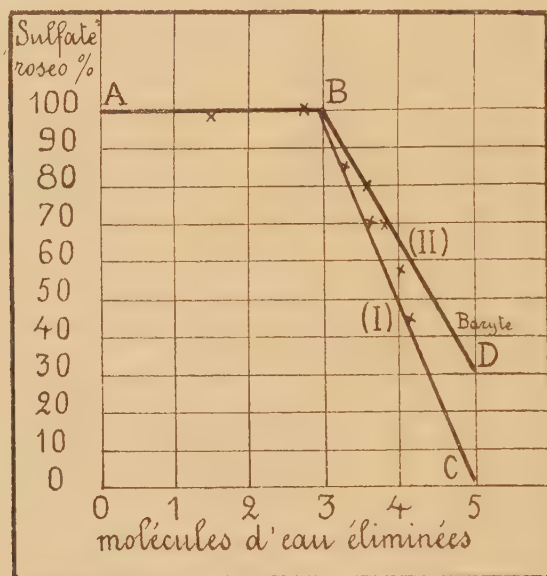


FIG. 20.

nombre de molécules d'eau éliminées, la proportion de sulfate roséo restant ⁽¹⁾. Cette courbe se compose très sensiblement de deux droites AB et BC. La première AB est horizontale. Elle montre que le sel reste roséo tant que 3 molécules d'eau n'ont pas été éliminées. La seconde BC part du point B pour

sulfurique du sulfate roséo présent. Autrement dit l'abscisse du point B évaluée en molécules de baryte est aussi égale au nombre de molécules de sulfate roséo.

⁽¹⁾ La courbe 21 montre qu'en fonction du temps la déshydratation est parfaitement régulière.

couper l'axe des abscisses en C correspondant à l'élimination de $5 \text{ H}_2\text{O}$. Il y a donc changement de constitution dès que la déshydratation se poursuit après le départ des $3 \text{ H}_2\text{O}$. La proportion de sel roséo diminue, elle serait nulle, si la réaction continuait régulièrement, lorsque le sel serait complètement anhydre ⁽¹⁾.

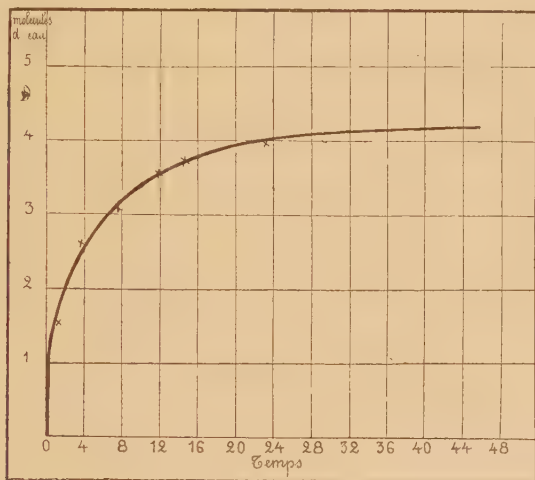


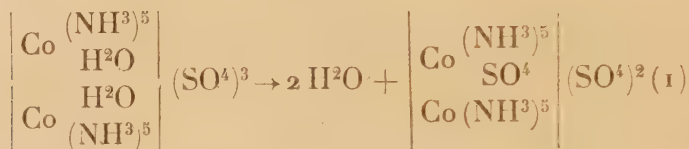
FIG. 21.

Malgré son peu de précision ⁽²⁾, malgré les perturbations dues au peu de régularité et à la complication des phénomènes de déshydratation, la méthode employée démontre d'une manière absolument frappante l'existence, dans le sulfate roséo, de deux molécules d'eau de constitution.

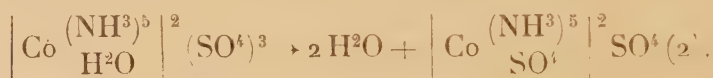
(1) Ce changement de constitution est d'ailleurs accompagné d'un changement très net dans la couleur du sel solide et surtout de ses solutions qui prennent peu à peu la teinte plus violette des sels purpuréo. Ce changement de coloration avait déjà été signalé par Jorgensen.

(2) Les prélèvements sont faibles. L'erreur effectuée sur une pesée de l'ordre du décigramme, sur un sel dont le poids varie constamment puisqu'il se réhydrate dans la balance, est forcément considérable.

Après le départ des 3 molécules d'eau d'hydratation, le sulfate roséo change de constitution. Il est probable que les molécules d'eau sortant du complexe sont remplacées par des radicaux sulfuriques (1). Mais cette substitution peut, semble-t-il, se produire de deux manières : ou bien le radical sulfurique bivalent remplace 2 molécules d'eau selon la réaction :



ce qui donne un sulfate purpuréo (1) de formule correspondant au chlorure $\left| \text{Co} \begin{array}{c} \text{(NH}^3\text{)}^5 \\ \text{Cl} \end{array} \right| \text{Cl}^2$, ou bien le radical sulfurique remplace une seule molécule d'eau, et l'on a :



Il est facile de décider entre ces hypothèses, puisque, la précipitation par le chlorhydrate de benzidine nous permet de doser les ions sulfuriques libres du sulfate en cours de déshydratation. J'ai donc suivi cette réaction par la méthode à la benzidine, en même temps que par la méthode à la baryte, chaque prélèvement étant utilisé, partie pour le premier dosage, partie pour le second. Le tableau suivant, qui fait suite au tableau de la page 57, résume les résultats ainsi obtenus. Il indique en fonction du nombre de molécules d'eau éliminée, la proportion de sulfate roséo restant (calculée à partir des dosages à la baryte) et la proportion d'ions sulfuriques libres (donnée par la méthode à la benzidine).

(1) Jørgensen, *loc. cit.*

Nombre de molécules d'eau éliminées	Sulfate roséo %	Prélèvement	Prélèvement rapporté au sel primitif	Volume (1) de soude en cc ⁴	SO ⁴ % (2) du sel primitif	Proportion d'ions SO ⁴ libres
0	100	0,2635	0,2635	23,1	43,2	100
1,5	99	0,378	0,396	35,3	43,6	101
2,65	100	0,2215	0,239	20,7	42,8	99
3,15	84	0,305	0,333	25,9	38,2	88,5
3,6	71	0,2525	0,2795	19,6	34,7	80
3,75	70	0,239	0,266	17,1	31,6	73
3,9	55	0,286	0,3195	18,7	29	67
4,15	46	0,270	0,304	17,6	28,4	65,5

La courbe II (fig. 20) indique la proportion d'ions SO⁴ libres en fonction du nombre de molécules d'eau éliminées. La droite AB est commune à cette courbe et à la courbe I : tous les ions sulfuriques restent libres jusqu'à élimination des trois molécules d'eau de cristallisation; ils se dissimulent ensuite peu à peu et les points correspondants se placent à peu près sur une droite BD, qui coupe la parallèle CD à l'axe des y au point D d'ordonnée 30 environ. Si la déshydratation continuait régulièrement jusqu'au bout, le sel anhydre contiendrait 30 % de ses ions sulfuriques libres, c'est-à-dire que deux des trois ions SO⁴ seraient dissimulés à l'intérieur de l'ion complexe. La formule 2 est donc correcte.

On arrive au même résultat d'une manière un peu différente. Désignons par S la proportion % de sulfate roséo; celle de sulfate sulfato est évidemment 100 — S. Si la formule 1 est exacte, le pourcentage d'ions sulfuriques libres sera :

$$S + 2 \frac{100 - S}{3} \quad (1')$$

(1) La solution de soude employée est 0,102 normale.

(2) On obtient le pourcentage de sulfate en multipliant la moitié du volume de solution soude par son titre et par 96, et divisant par la masse de sel hydraté. Par exemple : $43,2 = 100 \frac{11,55 \times 0,000102 \times 96}{0,2635}$.

Si, au contraire, la réaction est conforme à l'équation (2), ce pourcentage est :

$$S + \frac{100 - S}{3} \quad (2')$$

Le tableau suivant permet de comparer aux résultats expé-

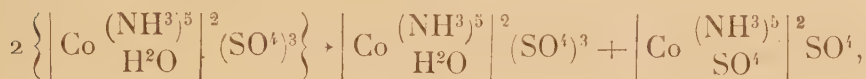
S = Sulfate roséo %	Proportion d'ion SO_4 libre %		
	Calculée		Mesurée
	Formule 1	Formule 2	
100	100	100	100
99	100	100	100
100	100	100	100
84	94	89	88,5
71	91	81	80
70	90	80	73
55	85	70	67
46	82	64	65,5

rimementaux les nombres calculés à partir des formules (1') et (2'). On voit que, sans aucun doute, la formule 2' est seule correcte; le sulfate formé doit être écrit $\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)^3 \\ \text{SO}_4 \end{array} \right]^2 \text{SO}_4$ et, durant la déshydratation du sulfate roséo, le radical sulfurique remplace l'eau molécule à molécule.

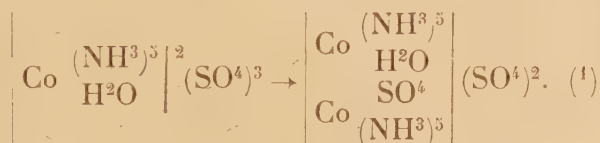
Les conclusions précédentes ne s'appliquent que jusqu'au départ de quatre molécules d'eau environ. Si l'on essaie de poursuivre la déshydratation, les phénomènes changent complètement d'allure. D'une part, l'aspect de la courbe obtenue dans le dosage est modifié; ceci prouve la formation d'un sel nouveau à côté des sels roséo et sulfato (1); d'autre part, la proportion d'ions sulfuriques libres reste à peu près constante. Il est remarquable que cette discontinuité dans la déshydra-

(1) La forme des courbes semble indiquer la présence d'un sel de tétrammine. Ce serait conforme à un résultat obtenu par Jorgensen. Ce savant a en effet réussi à séparer du sulfate roséo chauffé à 110 degrés un sel double $\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)^4 \\ (\text{H}_2\text{O})^2 \end{array} \right]^2 (\text{SO}_4)^3, \left[\text{Co} (\text{NH}_3)^6 \right]^2 (\text{SO}_4)^3, 2 \text{H}_2\text{O}$. [*J. prakt. Chem.*, 31, 49 (1885)].

tation se produise précisément après le départ de l'une des deux molécules d'eau de constitution, c'est-à-dire après la formation de :



réaction qui s'écrit plus simplement :



L'existence de ce composé intermédiaire est rendue vraisemblable par le fait que le sel ayant perdu 4 H²O est plus soluble que le sulfate roséo primitif et qu'il ne se sépare pas, sous l'action de l'eau, en sulfates roséo et purpuréo.

D'ailleurs, la déshydratation à 75 degrés devient bientôt extrêmement lente. Pour l'accélérer, j'ai porté l'étuve à 84 degrés. A cette température, les phénomènes conservent d'abord la même allure, puis la proportion d'ions SO⁴ libres augmente, en même temps le dosage à la baryte ne donne plus aucun résultat; c'est le signe d'une décomposition profonde, avec formation probable de sulfate cobalteux.

Le dosage du sel roséo contenu dans le sulfate roséo solide en cours de déshydratation, aussi bien que le dosage des ions sulfuriques libres, nous a montré l'existence de 2 molécules d'eau de constitution. Il est probable que la variation de toutes les propriétés du sel solide présente une discontinuité au moment où toute l'eau de cristallisation a été éliminée. La seule propriété qu'il m'ait paru possible d'étudier à ce point de vue est le magnétisme. J'ai donc suivi, à la balance magnétique, la variation de la susceptibilité du sulfate roséo en cours de déshydratation dans une étuve à 90 degrés. Le sel

(1) A la baryte comme à la benzidine, ce sel agirait comme un mélange de sel roséo et purpuréo en proportions moléculaires.

est chauffé dans le tube même qui sert à la mesure. On le retire de temps en temps de l'étuve, après l'avoir fermé, on le laisse refroidir et l'on mesure la constante de diamagnétisme k . Dans ces conditions, le tube étant long et étroit, on pourrait supposer que la déshydratation ne se produit qu'à la surface et que les phénomènes doivent être très compliqués. En réalité, on obtient des résultats très nets, comme le montrent les deux exemples suivants :

Poids de sulfate roséo : 0 gr. 383

Perte %	Déviati <u>o</u> n lue	Déviati <u>o</u> n vraie ⁽¹⁾	Susceptibilité magnétique ⁽²⁾
0	6,3	3,3	— 0,3 $\times 10^{-6}$
1	6,1	3,1	— 0,28 »
3	5,6	2,6	— 0,235 »
7,8	4,4	1,4	— 0,125 »
8,9	4,5	1,5	— 0,13 »
9,85	4,2	1,2	— 0,11 »
10,2	4,3	1,3	— 0,12 »
10,7	4,25	1,25	— 0,115 »
10,9	4,1	1,1	— 0,1 »

Poids de sulfate : 0 gr. 3302

Perte %	Déviati <u>o</u> n lue	Déviati <u>o</u> n vraie	Susceptibilité
0	5,2	2,2	— 0,3 $\times 10^{-6}$
4,5	4,5	1,5	— 0,2 »
6,15	4,1	1,1	— 0,15 »
8,82	3,9	0,9	— 0,123 »
9,48	3,9	0,9	— 0,123 »
10,6	3,8	0,8	— 0,1 »
11,2	4	1	— 0,135 »

Les tableaux précédents et la courbe (22) montrent que le diamagnétisme diminue régulièrement tant que les 3 molécules

(¹) Déviation lue diminuée de la déviation observée pour le tube vide.

(²) Cette valeur est un simple ordre de grandeur.

d'eau de cristallisation ne sont pas entièrement éliminées ⁽¹⁾. Il reste ensuite à peu près constant (le départ de 3 H₂O correspond à une perte de poids de 8,1 % environ).

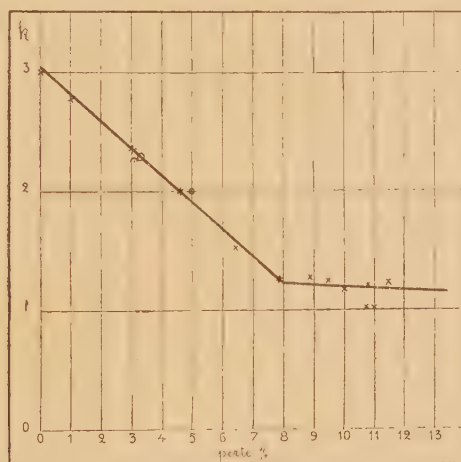


FIG. 22.

Le sulfate roséopentammine est donc caractérisé par l'existence de 2 molécules d'eau de constitution. Ces 2 molécules font partie de l'ion complexe positif. Elles en peuvent sortir, soit sous l'influence des bases, et, dans ce cas, un ion oxyhydryle remplace une molécule d'eau, soit sous l'influence de la chaleur, et, dans ce cas, un ion sulfurique remplace encore une molécule d'eau (tout au moins lorsque l'échauffement est modéré et jusqu'à l'élimination des $\frac{4}{5}$ de l'eau contenue dans le sel rosé).

(1) Il faut remarquer que les propriétés du sel solide ne sont pas fonction seulement de son degré de déshydratation. Elles dépendent également de la température à laquelle se produit la réaction et du temps pendant lequel le sel a été chauffé. Si l'on maintient le sulfate plusieurs jours à 90 degrés, il perd peu à peu son diamagnétisme et finit par acquérir un paramagnétisme important : il s'est transformé au moins en partie en sel de cobalt.

CHAPITRE VIII

SULFATE PURPURÉO. — SULFATE ROSÉO MONOACIDE

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, qu'au cours de sa déshydratation le sulfate roséo se transforme en sulfate sulfato, chaque reste sulfurique remplaçant une molécule d'eau à l'intérieur du complexe avec formation, soit de l'ion mono-

valent $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^+$, soit de l'ion tétravalent $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}^2\text{O} \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^{++++}$

Jorgensen a préparé un sulfate sulfatopentammine ⁽¹⁾. Werner lui attribue la formule $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^2 \text{SO}^4$. L'existence des ions SO^4 à l'intérieur du complexe n'est guère admise que par analogie avec les autres sels purpuréo ⁽²⁾. D'autre part, dans la systématique de Werner, si les ions divalents peuvent remplacer une molécule d'eau dans les complexes de pentammines : $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^+$, $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{C}^2\text{O}^4 \end{array} \right|^+$, ils remplacent deux molécules d'eau dans les complexes de tétrammines :

(1) *Journal f. prakt. Chem.*, 31, 262 (1885).

(2) Cependant des mesures de conductibilité électrique [Werner, *Zeit. f. phys. Chem.*, 21, 229 (1896)] semblent montrer l'existence de l'ion $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^+$

$\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{CO}^3 \end{array} \right|^{+(1)}, \left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{C}^2\text{O}^4 \end{array} \right|^{(2)}$, de sorte que l'ion sulfato tétrammine (encore inconnu) doit s'écrire $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^{+}$. Il y a là une très sérieuse difficulté. Il paraît choquant que l'ion sulfurique puisse remplacer, tantôt une, tantôt deux molécules d'eau; tout au moins la notion de valence de coordination perd-elle, dans ces conditions, une grande partie de sa signification.

On peut cependant lever cette difficulté en supposant ou bien que l'ion sulfatopentammine doit s'écrire : $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^{++}$

le radical sulfurique y remplaçant deux molécules d'eau comme dans l'ion : $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^{+}$, ou bien que l'ion sulfato-

tétrammine a pour formule : $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{H}^2\text{O} \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^{+}$, le reste SO^4 y prenant la place d'une seule molécule d'eau, comme dans l'ion $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^{+}$. C'est en vue de résoudre ce problème que j'ai entrepris l'étude du sulfate purpuréopentammine.

Le sulfate neutre purpuréo peut s'obtenir facilement, comme l'a montré Jorgensen, à partir du sulfate acide purpuréo. Ce dernier sel, décrit d'abord par Gibbs et Genth⁽³⁾, a été préparé par Jorgensen en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur le chlorure purpuréo $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{Cl} \end{array} \right| \text{Cl}^2$. « On mélange 20 grammes de chlorure purpuréo avec 72 grammes d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'ajouter l'acide peu à peu, pour éviter un bouillonnement trop intense (dû au dégagement d'acide chlorhydrique). Lorsque ce dégagement a cessé,

(1) Voir chapitre vi.

(2) Jorgensen, *Zeit. an. Chem.*, 11, 416 (1896).

(3) *Journal für prakt. Chem.*, 72, 148 (1857).

la masse huileuse contient tout le cobalt à l'état de sulfate chloropurpuréo. On chauffe alors la capsule pendant quatre heures au bain-marie bouillant. Le chlorosulfate perd son chlore à l'état d'acide chlorhydrique. On étend d'eau, puis évapore au bain-marie. On verse ensuite le liquide dans un Becher, dilue de deux fois son volume d'eau et filtre, si c'est nécessaire, aussi rapidement que possible. On laisse reposer. Le sel cherché se dépose en masse abondante à l'état de tables cristallines brillantes rectangulaires, d'une couleur rouge violet particulière, etc... Le filtrat, précipité par l'alcool, donne du sulfate roséo... »

Les nombreux essais que j'ai tentés, pour préparer par cette méthode le sulfate purpuréo, n'ont abouti qu'à des résultats très médiocres. Tantôt les solutions acides ne cristallisent pas, tantôt elles laissent déposer une bouillie rouge, toute différente du sel violet décrit par Jorgensen. Les sels acides que j'ai obtenus ne contenaient plus de chlore, mais renfermaient toujours une très forte proportion de sulfate roséo, comme le montrent les courbes obtenues par le dosage à la baryte ⁽¹⁾. La courbe 23 donne le résultat d'un pareil titrage, effectué sur 0 gr. 045 d'un sel préparé par la méthode de Jorgensen. La droite AB de la courbe correspond à la neutralisation de l'acide libre, la droite BC à la précipitation de l'un des ions SO^4 du sulfate roséo.

De toutes manières, il semble que, par cette méthode, on n'obtienne que des mélanges. Dans ces conditions, il était naturel d'étudier l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate roséo ⁽²⁾.

Le sulfate roséo se dissout très facilement dans l'acide sulfurique concentré légèrement chauffé, en donnant une solution très foncée. Étendue de son volume d'eau, cette solu-

(1) La solution de baryte titrait 0,122.

(2) C'est d'ailleurs de cette manière que Gibbs et Genth ont obtenu le sulfate purpuréo.

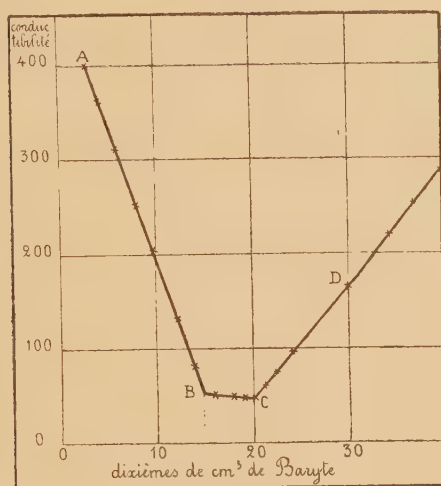


FIG. 23.

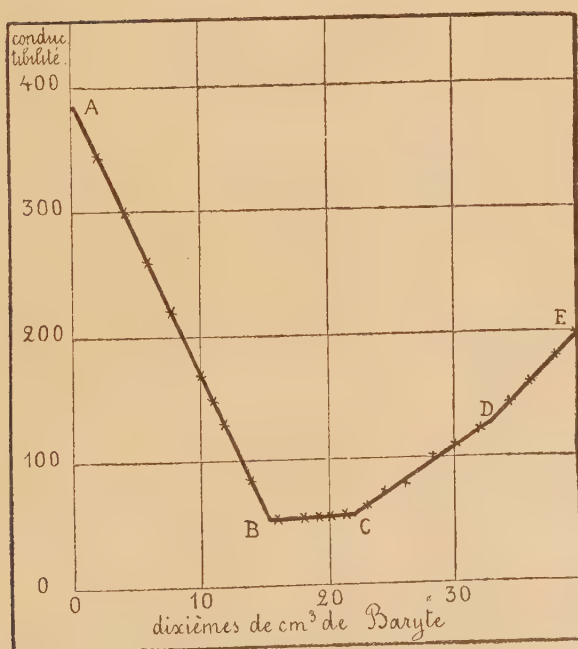


FIG. 24.

tion laisse déposer des cristaux qui ne sont pas du sulfate purpuréo.

J'ai réuni tous les produits obtenus par action de l'acide sulfurique, soit sur le chlorure purpuréo, soit sur le sulfate roséo, et je les ai chauffés au bain-marie en présence de leurs eaux mères très acides. Par refroidissement, j'ai obtenu une bouillie rouge clair, que j'ai filtrée sur toile de platine, séchée sur plaque poreuse et lavée à l'éther.

Le dosage par la baryte (fig. 24) montre que nous avons encore affaire à un sulfate roséo acide. Il a été effectué sur un poids de sel de 0 gr. 0688, on voit que la proportion de SO^4 correspondant à l'acide libre est égale à (point B) :

$$100 \times \frac{1,6 \times 0,00012^{(1)} \times 96}{0,0688} = 26,8 \text{ } ^0/\text{ } _0.$$

La proportion de SO^4 du sulfate roséo est de (point C) :

$$100 \times 3 \times \frac{(2,16 - 1,6) \times 0,00012 \times 96}{0,0688} = 27,8 \text{ } ^0/\text{ } _0 \text{ environ.}$$

ou encore (point D) de :

$$100 \frac{(3,28 - 1,6) \times 0,00012 \times 96}{0,0688} = 27,8 \text{ } ^0/\text{ } _0 \text{ environ.}$$

Ces résultats montrent que le sel obtenu a une composition voisine de : $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}^2\text{O} \end{smallmatrix} \right]^2 (\text{SO}^4)^3 3 \text{ SO}^4\text{H}^2$. L'analyse confirme cette formule, comme l'indique le tableau suivant :

Proportion de :	Trouvé	Calculé pour $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}^2\text{O} \end{smallmatrix} \right]^2 (\text{SO}^4)^3, 3 \text{ SO}^4\text{H}^2 9 \text{ H}^2\text{O}$
Co	11,2	11,1
SO^4 total	53,6	53,6
SO^4 de SO^4H^2	26,8	26,9
SO^4 total (benzidine)	53	53,6
SO^4 du sulfate roséo	27,8 ⁽²⁾	26,9

Ainsi en solution sulfurique concentrée, le sulfate roséo

(1) La solution de baryte contient 0,12 molécule par litre.

(2) Ce nombre est déterminé avec peu de précision, la position des points C et D étant elle-même assez mal déterminée.

n'est pas transformé en sulfate purpuréo. Ces solutions laissent cristalliser *un sel roséo acide* ⁽¹⁾.

J'ai été ainsi amené à rechercher quels sont les sels que laissent déposer, à température ordinaire, les solutions sulfuriques de sulfate roséo à différentes concentrations.

A cet effet, le sulfate roséo est dissous dans des solutions d'acide sulfurique. On évapore dans le vide sec, jusqu'à cristallisation. D'un côté, on recueille les cristaux obtenus et l'on étudie leur composition et leur constitution; d'un autre côté, on prélève un volume connu des eaux mères et l'on y dose, d'une part l'acidité par la méthode des conductibilités ⁽²⁾ et, d'autre part, par électrolyse, la quantité de cobalt, ce qui donne la concentration de la solution en sulfate roséo. On connaît ainsi la solubilité du sel roséo dans les solutions sulfuriques à différentes concentrations et les sels solides qui sont en équilibre avec ces solutions.

Les solutions étendues d'acide sulfurique (de 0 à 1,5 molécule environ par litre) laissent cristalliser du sulfate roséo ordinaire : $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^3 \\ \text{H}^2\text{O} \end{smallmatrix} \right|^2 (\text{SO}^4)^3 3 \text{H}^2\text{O}$ dont la solubilité augmente en même temps que la concentration de l'acide.

Les solutions saturées de sulfate roséo contiennent environ :
Eau pure : 0,02 molécule de sulfate par litre.

Solution contenant 1/2 molécule d'acide par litre : 0,09 molécule de sulfate par litre.

Solution contenant 1 molécule d'acide par litre : 0,16 molécule de sulfate par litre.

La cristallisation des solutions moyennement concentrées (de 2 à 4 molécules d'acide sulfurique environ par litre) présente des particularités fort remarquables. J'indiquerai donc en détail une série de mesures se rapportant à ces solutions.

(1) Malgré les résultats de l'analyse, il n'est pas démontré que ce sel soit une espèce définie.

(2) Il n'est pas possible d'employer les réactifs colorés, à cause de la couleur des solutions.

10 grammes de sulfate roséo ont été dissous dans une solution d'acide sulfurique contenant 15 centimètres cubes d'acide concentré, étendue à 150 centimètres cubes. Le liquide ainsi obtenu, évaporé dans le vide, sur l'acide sulfurique, a laissé se déposer en quelques jours, de gros cristaux rouges en forme de tables qu'il est facile de recueillir et de sécher après les avoir lavés à l'éther ⁽¹⁾.

Ces cristaux sont assez facilement solubles dans l'eau, la solution a une réaction acide. Ils peuvent être dosés à la baryte comme le sel roséo. Comme on pouvait le prévoir, la conductibilité diminue rapidement au début de l'opération, par suite de la neutralisation de l'acide sulfurique libre. Lorsque tout cet acide est précipité, on est ramené au cas du sulfate roséo et la fin de la courbe coïncide, en effet, exactement avec celle que nous a donnée le sulfate roséo.

0 gr. 0533 de ce sel ont été dissous et traités par la baryte. Les résultats sont représentés par la courbe 25.

Elle est caractéristique d'un sulfate roséo acide contenant une molécule d'acide sulfurique par molécule de sulfate roséo. On voit, en effet, que la quantité de baryte correspondant à l'acide sulfurique (point B) libre (0 cc. 56) est égale à la quantité correspondant au sulfate roséo (1,13 — 0,56) (point C).

L'abscisse du point B, qui représente la quantité de baryte nécessaire à la précipitation de l'acide libre, représente 0 cc. 56 de solution de baryte à 0,12 molécule par litre. Les 0 gr. 0533 de sel contiennent donc $0,56 \times 0,00012$ molécule d'acide sulfurique et la proportion pour cent de radical sulfurique correspondant est :

$$100 \times \frac{0,56 \times 0,00012 \times 96}{0,053} = 12,2 \text{ } ^0\text{/}_0.$$

De même l'abscisse du point C indiquera la quantité de baryte

(1) Il est préférable de ne pas les laver à l'alcool, qui éliminerait une partie de l'acide de cristallisation. Ils étaient mélangés à une petite quantité de cristaux différents qu'il est facile de séparer à la pince et que nous étudierons plus loin.

nécessaire à la transformation du sulfate roséo en sulfate hydroxo. Il lui correspond un pourcentage d'ion sulfurique égal au tiers du pourcentage des ions sulfuriques du sulfate roséo, soit :

$$100 \times \frac{(11,3 - 0,56) \times 0,00012 \times 96}{0,053} = 12,3\%$$

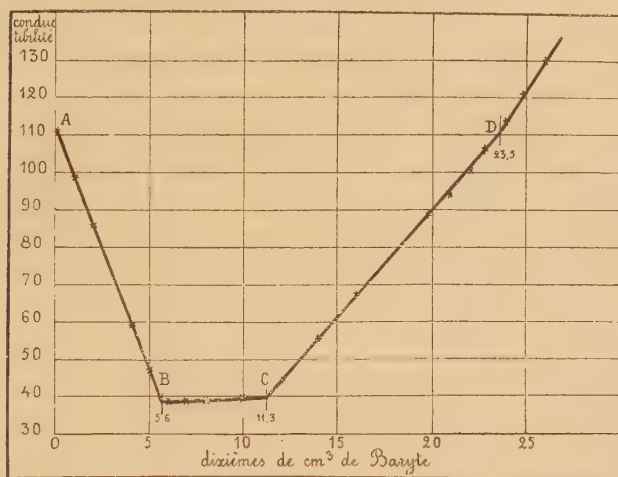


FIG. 25.

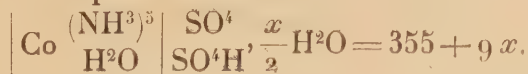
Enfin l'abscisse du point D donne la proportion de SO_4 total.

On trouve $\frac{100 \times 2,35 \times 0,00012 \times 96}{0,053} = 51,1\%$, ce qui est

égal, aux erreurs d'expériences près, à la somme $12,2 + 3 \times 12,3 = 49,1$ des deux nombres précédents.

Ainsi le simple dosage à la baryte montre que le sel obtenu est un sel roséo acide, renfermant une molécule d'acide par molécule de sulfate roséo. On peut également en déduire, au moins approximativement la quantité d'eau de cristallisation.

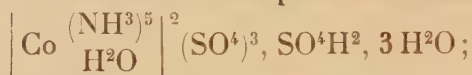
Soit en effet : $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right|^2 (\text{SO}_4)^3, \text{SO}_4\text{H}^2, x \text{H}_2\text{O}$ la formule cherchée que l'on peut encore écrire :



La proportion d'acide sulfurique (SO^4) total est de :

$$\frac{192}{355 + 9x} = 0,5 \text{ (50 \% environ)}; \text{ on en déduit } x = \frac{29}{9} = 3.$$

De sorte que la méthode de conductibilité, par un titrage qui ne dure qu'un quart d'heure environ et qui ne porte que sur 5 centigrammes, permet d'établir — tout au moins en première approximation — la formule complète du sulfate manoacide :



seule, elle permet d'évaluer directement le rapport entre l'acide sulfurique libre et l'acide sulfurique salifié.

L'analyse pondérale confirme la formule ainsi trouvée :

	Co %	SO ⁴ total %	SO ⁴ de SO ⁴ H ² %	SO ⁴ du sulfate roséo %	H ² O %
Théorie .	15,4	50,3	12,6	37,8	11,8
Trouvé .	15,3	50,7	12,2	36,9	> 11,2
		(Sulfate de baryte)	(Conductibilité)		(déshydratation à 95 degrés)
		50,7			
		(Benzidine)			
		50,1			
		(Conductibilité)			

La courbe 26 indique les pertes de poids pour cent de 1 gr. 5765 de sel acide dans l'étuve à 95 degrés, en fonction

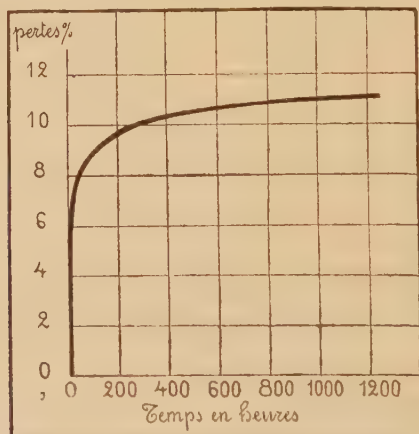


FIG. 26.

du temps. Nous reviendrons plus loin en détail sur cette déshydratation.

J'ai prélevé, d'autre part, 1 centimètre cube des eaux mères du sel monoacide. J'ai étendu à 50 centimètres cubes. 1 centimètre cube de cette nouvelle solution titré à la baryte a donné la courbe 27.

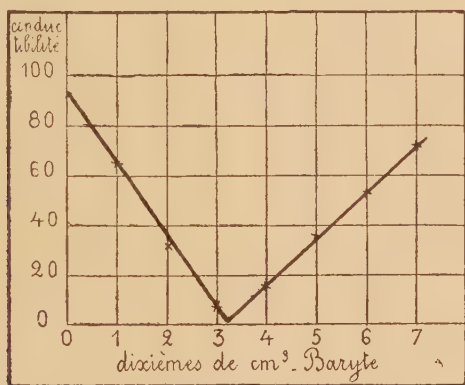


FIG. 27.

La neutralisation est produite par 0 cc. 32 de baryte, ce qui correspond à $1000 \times 0,32 \times 0,00012 \times 50 = 1,9$ molécule d'acide sulfurique par litre d'eau mère.

Enfin, 48 centimètres cubes de solution diluée ont été électrolysés. Poids de cobalt trouvé : 0 gr. 0275, d'où pour les 50 centimètres cubes un poids de cobalt de $\frac{50}{48} \times 0,0275 = 0,0285$ et pour 1 litre d'eau mère, un poids de cobalt de 28 gr. 5, soit 0,485 atome. Un litre de la solution en équilibre avec le sel monoacide dans les conditions indiquées renferme donc 1,9 molécule d'acide sulfurique et 0,24 molécule de sel roséo.

CHAPITRE IX

SULFATE PURPURÉO ACIDE

En continuant à évaporer dans le vide sec les eaux mères de la cristallisation précédente, j'ai obtenu le dépôt d'un sel tout différent du sel roséo monoacide. Ce sont de fines aiguilles rouge vif dont l'aspect correspond assez bien à la description du sulfate purpuréo acide de Jorgensen. Elles contiennent un peu de sel monoacide sous forme de gros cristaux que l'on peut facilement enlever à la main. J'ai prélevé 0 gr. 0417 du nouveau sel et je les ai dosés à la baryte.

On voit combien la courbe (fig. 28) diffère de celle qui caractérise (fig. 25) le sulfate roséo monoacide.

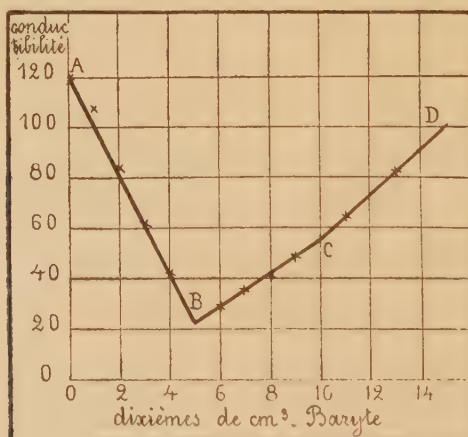


FIG. 28.

Le nouveau sel est encore un sel acide, l'acidité libre étant caractérisée par la diminution rapide de la conductibilité lorsqu'on ajoute de la baryte (droite AB). *Mais le palier caractéristique du sulfate roséo n'existe plus.* Après la neutralisation de l'acide libre, la conductibilité augmente rapidement par addition de baryte, il n'y a plus formation de sulfate hydroxo. C'est donc que le sel primitif ne contient pas d'eau de constitution et que nous avons affaire à un sel purpuréo. La courbe présente, d'ailleurs, un second point anguleux C, assez mal déterminé, mais qui correspond à une quantité de baryte à peu près égale à celle employée pour la neutralisation et qui doit représenter la précipitation des ions sulfuriques libres du sulfate. Il y a donc un ion sulfurique libre dans le sulfate par molécule d'acide sulfurique, et ce sel doit se formuler, soit : $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{SO}^4 \end{smallmatrix} \right|^2 \text{SO}^4, \text{SO}^4\text{H}^2$ (1), soit $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{SO}^4 \end{smallmatrix} \right| (\text{SO}^4)^2, 2 \text{SO}^4\text{H}^2$ (2), d'après ce que nous avons dit au début du chapitre précédent.

La formule (1) correspond à une proportion d'ion sulfurique libre total (dans le sulfate et l'acide sulfurique) égale à $100 \times \frac{2 \times 96}{674} = 28,5 \text{ } ^0\text{/}_0$ (1), la formule (2) correspond à une proportion de : $100 \times \frac{4 \times 96}{772} = 50 \text{ } ^0\text{/}_0$ (1).

La courbe 28 montre que le pourcentage d'ion sulfurique total est d'environ $100 \times \frac{1 \times 0,00012 \times 96}{0,0417} = 27,5 \text{ } ^0\text{/}_0$.

Il est clair que la formule 1 est la formule exacte, la différence entre les nombres obtenus par l'expérience et par le calcul étant due tant au peu de précision dans la détermina-

(1) Le calcul est fait en supposant le sel anhydre. L'eau de cristallisation ne modifie pas l'ordre de grandeur des pourcentages trouvés.

tion de l'abscisse du point C, qu'à la présence d'eau d'hydratation. Ce résultat est encore confirmé par le dosage à la benzidine ; soit que l'on fasse la précipitation à 0 degré, soit que l'on opère à température ordinaire, on décèle par cette méthode une proportion d'ions sulfuriques voisine de 26 %⁽¹⁾, ce qui est d'accord avec les résultats du titrage à la baryte et prouve l'exactitude de la formule (1).

En résumé, cette seconde cristallisation donne naissance à un sel de constitution $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^3 \\ \text{SO}^4 \end{smallmatrix} \right] \text{SO}^4\text{H}$. Il cristallise avec 2 molécules d'eau ; c'est le sel purpuréo acide de Jorgensen, comme le montrent les résultats d'analyse suivants :

	Trouvé	Théorie pour $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^3 \\ \text{SO}^4 \end{smallmatrix} \right] \text{SO}^4\text{H}, 2 \text{H}_2\text{O}$
Co 0/0.	15,6	15,7
SO ⁴ total 0/0 (SO ⁴ Ba).	51,1	51,3
SO ⁴ 0/0 (benzidine à température ordinaire).	25,6	25,6
SO ⁴ 0/0 (benzidine à 0°)	26	»
SO ⁴ de SO ⁴ H ² 0/0	13	12,8

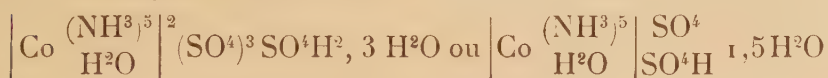
En réalité, on obtient assez difficilement un produit ayant cette composition exacte. En effet, si l'on se contente de recueillir le sel tel qu'il s'est déposé et de le sécher, il entraîne toujours une certaine quantité d'acide sulfurique et les nombres trouvés, soit pour l'acide sulfurique libre, soit pour l'acide sulfurique total, sont trop forts. Si on les lave soigneusement à l'éther, la plus grande partie de l'acide sulfurique entraîné est éliminée et les analyses donnent, soit les nombres théoriques, soit des proportions d'acide sulfurique à peine plus élevées. Si au contraire on les lave assez longtemps à l'alcool, on obtient

(1) Si l'on précipite le sulfate de benzidine à la température du bain-marie, on obtient un pourcentage de SO⁴ égal à 37,3 %. Il est remarquable qu'à cette température les équilibres ne soient pas assez rapides pour que la précipitation soit totale. Elle ne l'est qu'à la température d'ébullition.

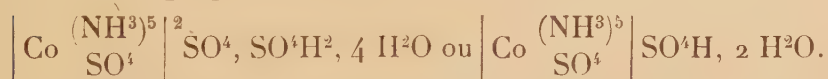
des nombres trop faibles. Il n'est guère possible de démontrer que l'espèce chimique, ou, si l'on veut, que la phase solide formée au sein de la solution a bien la formule que nous lui donnons. C'est par hypothèse que nous affirmons que l'acide contenu dans le sel solide doit être en proportions moléculaires, et comme l'analyse nous fournit, en fait, des compositions très voisines, nous adoptons cette formule simple, comme si elle nous était donnée réellement par l'expérience.

Les eaux mères de cette seconde cristallisation, analysées comme les premières, contiennent par litre 2,2 molécules d'acide sulfurique et 0,19 molécule de sulfate de cobaltamine.

Les solutions de sulfate roséo contenant environ 2 molécules d'acide sulfurique libre par litre, laissent donc cristalliser des mélanges de deux sels, le sulfate roséo monoacide :



et le sulfate purpuréo monoacide :



Il ne m'a été possible d'obtenir séparément l'un de ces deux corps à l'exclusion de l'autre, ni en variant la concentration de la solution en acide sulfurique, ni en modifiant la température (de 0 à 30 degrés environ), ni même en amorçant la cristallisation d'une solution saturée de sulfate monoacide avec l'un ou l'autre sel aussi pur que possible.

Il semble donc exister une série de concentrations en acide sulfurique et une série de températures pour lesquelles les solutions de sulfate roséo sont en équilibre avec les deux sels acides roséo et purpuréo. Le système eau, acide sulfurique, sulfates acides serait donc bivariant ; si C est le nombre de ses constituants indépendants et φ le nombre de ses phases, la règle des phases exige que : $C + 2 - \varphi = 2$. Or, le nombre des constituants indépendants est égal à 3 et le nombre des phases

(vapeur, solution, deux sels solides) ⁽¹⁾ à 4. L'expérience paraît être en désaccord avec la règle des phases. Il est possible que cette contradiction ne soit qu'apparente. Il serait nécessaire pour la confirmer de construire le diagramme complet de solubilité du sulfate roséo dans les solutions d'acide sulfurique ⁽²⁾. On pourrait d'ailleurs l'expliquer en remarquant que fixer à 3 le nombre de constituants indépendants du système (eau, acide, sulfate), c'est admettre implicitement que



est une réaction d'équilibre et qu'à température ordinaire il peut fort bien ne pas en être ainsi. Dans ce cas, le système eau, acide sulfurique, sulfate roséo acide, sulfate purpuréo acide, ne serait pas en équilibre et ce serait au gré du hasard qu'il se déposerait une plus ou moins grande quantité de chacun des deux sels solides. En fait, il m'a été, jusqu'à présent, impossible de prévoir dans une préparation de sulfate monoacide, les proportions de sulfate sulfato et de sulfate roséo que je devais obtenir.

(¹) Ce sont deux phases distinctes : leurs propriétés physiques, chimiques, cristallographiques sont entièrement différentes.

(²) C'est un travail que je me propose d'entreprendre.

CHAPITRE X

AUTRES SULFATES ACIDES ROSÉO

Si l'on continue à évaporer la solution sulfurique de sulfate roséo, il apparaît bientôt de petits cristaux rouge vif, différents des précédents. Le dosage à la baryte par la méthode des conductibilités donne immédiatement leur constitution.

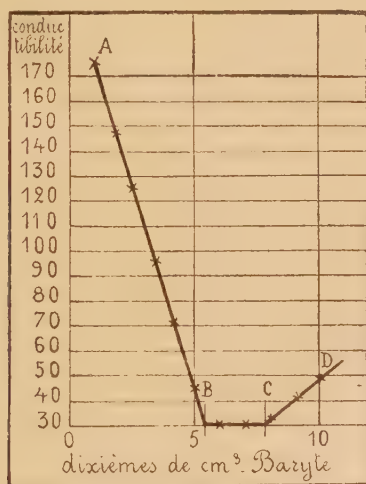
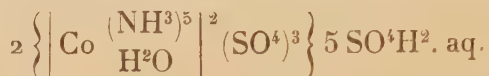


FIG. 29.

On voit sur la courbe (29), correspondant au titrage de 3 centigrammes de ces cristaux, que ce nouveau produit est un sel roséo acide plus riche en acide sulfurique, puisque l'abscisse du point B, proportionnelle à la quantité d'acide libre, est égale à 5.5, et que la différence des abscisses de C et de B, qui

représente le nombre de molécules de sulfate roséo, est égale à 2,2 environ. Le rapport de l'acide sulfurique libre à l'acide sulfurique du sel roséo est donc : $\frac{5,5}{3 \times 2,2} = \frac{5}{6}$, autrement dit la formule du nouveau sel est, en première approximation :



Les eaux mères analysées comme précédemment renferment 5 molécules d'acide sulfurique et 0,065 molécule de sulfate roséo par litre.

Pour préparer directement ce sel en plus grande quantité, il suffit d'évaporer une solution sulfurique convenable de sulfate roséo. Nous pouvons, en effet, représenter par un diagramme les résultats obtenus sur la solubilité de ce sel. Sans prétendre à la précision, la courbe ainsi construite nous sera très commode pour rechercher les conditions de préparation des différents sels acides. Nous porterons en abscisses les concentrations en acide sulfurique, et en ordonnées les concentrations en sel roséo (fig. 30).

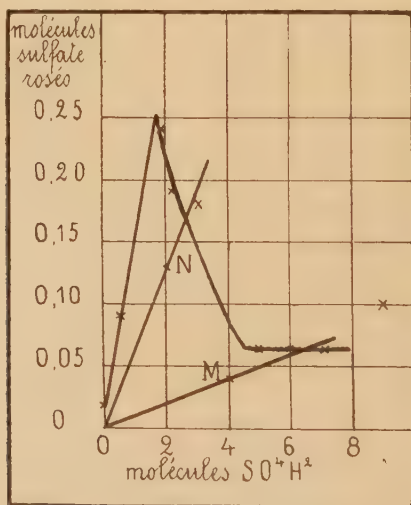


FIG. 30.

Une solution renfermant a molécules de sulfate et b molécules d'acide est représentée par le point M du diagramme d'abscisse b et d'ordonnée a . Lorsqu'on évapore cette solution, a et b augmentent, mais leur rapport reste constant et le point figuratif décrit la droite OM. Il faut donc pour obtenir directement le sel cherché, choisir un point M tel que la droite OM ne rencontre pas la courbe de solubilité du sel monoacide. J'ai choisi les concentrations correspondant au point M de la figure, c'est-à-dire à 4 molécules d'acide et 0,04 de sulfate par litre. J'ai donc dissous 6 gr. 65 de sulfate roséo dans 250 centimètres cubes d'une solution renfermant 98 grammes d'acide sulfurique. J'ai évaporé dans le vide sec et obtenu les mêmes cristaux rouges que précédemment. Ces cristaux ont été recueillis, séchés, lavés à l'éther. J'insisterai un peu plus longuement sur l'analyse de ce sel parce que Jorgensen ⁽¹⁾ a décrit le sulfate acide, $4 \left\{ \left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}^2\text{O} \end{smallmatrix} \right]^2 (\text{SO}^4)^3 \right\} 9 \text{SO}^4\text{H}^2 n \text{H}^2\text{O}$ dont la composition se rapproche beaucoup de celle que j'ai attribuée au nouveau produit, $2 \left\{ \left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}^2\text{O} \end{smallmatrix} \right]^2 (\text{SO}^4)^3 \right\} 5 \text{SO}^4\text{H}^2$.

L'analyse chimique habituelle peut à peine décider entre ces deux formules, car la différence pour la proportion d'acide sulfurique total n'est que de $\frac{98}{3428} = 3 \text{ } \%$ environ. Au contraire, le rapport de l'acide libre au tiers de l'acide du sulfate, est dans le premier cas de $\frac{9}{4}$, dans le second de $\frac{5}{2}$, dont la différence est de $\frac{1}{4}$, soit 10 % de leur valeur. La méthode de dosage à la baryte par la conductibilité électrique nous permettra de déterminer ce rapport. Les figures 31 et 32 donnent trois

⁽¹⁾ *Journal prakt. Chem.*, 31, 49, 1885.

des courbes obtenues par le titrage de 0 gr. 0547 (courbe 1), 0 gr. 0357 (courbe 2), 0 gr. 0443 (courbe 3), à l'aide d'une solution de baryte contenant 0,125 molécule par litre.

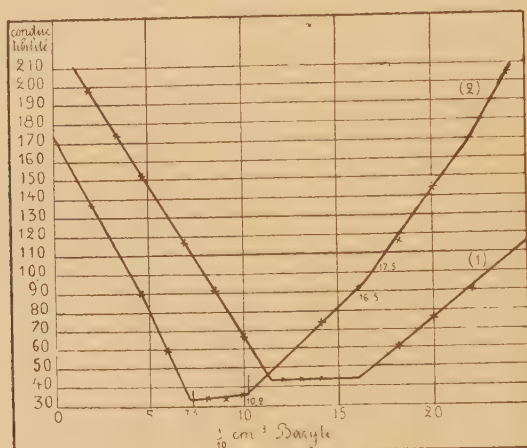


FIG. 31.

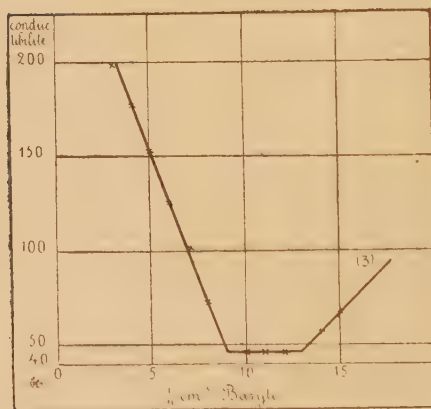
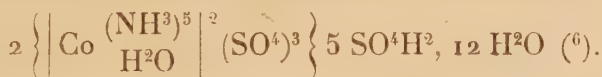


FIG. 32.

De ces courbes et des nombres fournis par l'analyse chimique, on déduit le tableau suivant :

	SO ⁴ de SO ⁴ H ² %	SO ⁴ de SO ⁴ H ² 1/3 SO ⁴ du sulfate	SO ⁴ total SO ⁴ de SO ⁴ H ²	Co %	SO ⁴ %	H ² O %
Trouvé : 1°	24,8 (1)	2,5 (2)	—	—	—	—
— 2°	25	2,5	2,22 (3)	12,2	54,71	15 (5)
— 3°	24,9	2,48	—	—	—	—
Calculé :						
Formule de						
Jorgensen .	25,5	2,25	2,33 (4)			
Nouvellefor-						
mule . . .	24,9	2,5	2,2	12,2	54,7	14,9

Le sel que j'ai préparé est donc bien représenté par :



Les eaux mères de cette cristallisation contiennent par litre 7,4 molécules d'acide sulfurique et 0,065 molécule de sel roséo. Elles ne cristallisent plus dans le vide sur l'anhydride phosphorique.

Mais on peut dissoudre le sulfate roséo dans l'acide sulfurique concentré. En laissant reposer, il se forme à la longue des cristaux rouges brillants, qui, sur plaque poreuse, devien-

(1) L'abscisse du premier point anguleux de la courbe 1 est 11,3, on a donc pour la valeur de SO⁴ % $\frac{11,3 \times 0,000125 \times 96}{0,0547} = 24,8$, de même

25 = $\frac{7,3 \times 0,000125 \times 96}{0,0357}$ et 24,9 = $\frac{9,2 \times 0,000125 \times 96}{0,0443}$.

(2) Ce rapport s'obtient en divisant l'abscisse du premier point anguleux par la différence des abscisses du premier et du second point :

$$2,5 = \frac{11,3}{15,8 - 11,3} \quad 2,5 = \frac{7,3}{10,2 - 7,3} \quad 2,48 = \frac{9,2}{12,9 - 9,2}$$

(3) La courbe 2 permet de calculer ce rapport : il est égal à $\frac{16,2}{7,3}$.

(4) Je ne donne pas les nombres correspondant à la formule de Jorgensen qui représente le sel déshydraté sur l'acide sulfurique.

(5) Perte de poids à 98 degrés.

(6) Les mêmes difficultés se présentent ici que celles que nous avons signalées pour le sulfate purpuré,

ment ocres et ternes. C'est un sulfate roséo acide plus riche en acide.

Le dosage à la baryte donne, en effet, la courbe 33, d'où l'on déduit :

$$\frac{\text{SO}^4 \text{ de } \text{SO}^4\text{H}^2}{1/3 \text{ SO}^4 \text{ du sulfate}} = \frac{58}{25} = 2,32.$$

$$\frac{\text{SO}^4 \text{ total}}{\text{SO}^4 \text{ de } \text{SO}^4\text{H}^2} = \frac{125}{58} = 2,15.$$

$$\text{SO}^4 \text{ de } \text{SO}^4\text{H}^2 \text{ } \text{‰} = \frac{0,58 \times 0,000125 \times 96}{0,026} \times 100 = 26,8 \text{ } \text{‰}.$$

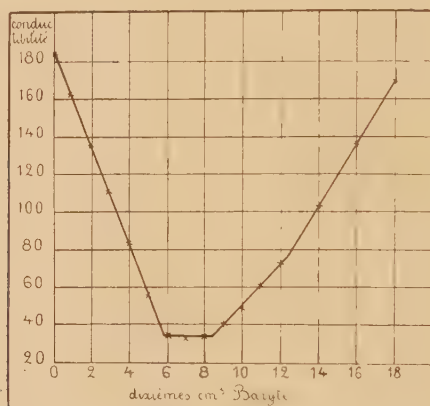
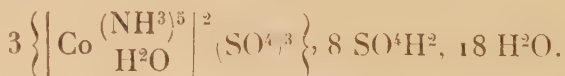


FIG. 33.

L'analyse donne, d'autre part :

Co %		12,03
SO ⁴ %		56,4
H ² O %		14,6 (perte à 85 degrés).

Ces résultats correspondent à la formule :



Les proportions théoriques correspondant à cette formule sont, en effet :

Co $\frac{0}{0}$ 12,03 (trouvé 12,03). SO 4 $\frac{0}{0}$ 56,6 (trouvé 56,4),
 SO 4 de SO 4 H 2 $\frac{0}{0}$ 26,63 (trouvé 26,8). H 2 O $\frac{0}{0}$ 14,6 (trouvé 14,6).
 $\frac{\text{SO}^4 \text{ de SO}^4\text{H}^2}{1/3 \text{ SO}^4 \text{ du sulfate}} \quad 2,66 \text{ (trouvé } 2,32) \cdot \frac{\text{S}^4\text{O total}}{\text{SO}^4 \text{ de SO}^4\text{H}^2} \quad 2,12$
 (trouvé 2,15).

Quant aux eaux mères, elles contiennent, pour 9 molécules d'acide sulfurique par litre. 0,1 molécule de sulfate roséo.

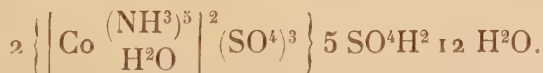
Nous retiendrons de cette étude les points suivants :

Le sulfate roséo se dissout dans les solutions d'acide sulfurique. Sa solubilité augmente, passe par un maximum, puis diminue, lorsque la concentration en acide sulfurique va en croissant. Jusqu'au maximum, la phase solide en équilibre avec la solution est le sulfate roséo lui-même. On obtient ensuite des mélanges en proportion variable de sulfate roséo

monoacide $\left| \text{Co} \begin{pmatrix} \text{NH}^3 \\ \text{H}^2\text{O} \end{pmatrix}^5 \right|^2 (\text{SO}^4)^3, \text{SO}^4\text{H}^2, 3 \text{ H}^2\text{O}$ et d'un sel purpu-

réo acide dont la formule est $\left| \text{Co} \begin{pmatrix} \text{NH}^3 \\ \text{SO}^4 \end{pmatrix}^5 \right|^2 \text{SO}^4, \text{SO}^4\text{H}^2, 4 \text{ H}^2\text{O}$.

Il apparaît ensuite un sel plus acide dont la solubilité est à peu près indépendante de la teneur en acide sulfurique et dont la formule est :



Enfin, il existe un ou plusieurs sulfates plus riches en acide et dont la solubilité est plus grande que celle des produits précédents.

CHAPITRE XI

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SULFATES ROSÉO ACIDES

Il est intéressant de rechercher si, sous l'influence de la chaleur, le sulfate monoacide se comporte comme le sulfate neutre. Pour préparer ce sel acide, il y a avantage à dissoudre le sel roséo dans une solution sulfurique de concentration voisine de 2 molécules par litre ⁽¹⁾. En évaporant, on obtient le sel monoacide pur ou mélangé au sel purpuréo ⁽²⁾.

Nous avons vu précédemment que la déshydratation du sulfate roséo monoacide est régulière à 95 degrés ⁽³⁾. J'ai suivi cette réaction par la même méthode que celle employée pour le sulfate neutre, c'est-à-dire par des dosages simultanés à la baryte et à la bendizine. J'obtenais ainsi à la fois la proportion d'acide libre, la proportion de sel roséo et la proportion d'ions sulfuriques libres.

Voici les résultats obtenus. Poids de sel : 20 gr. 765 :

Température	Temps	Perte %	Nombre de molécules d'eau éliminées	Prélèvement	Prélèvement en sel hydraté primitif	Nombre de cc. de baryte corresp. à l'acide libre	Nombre de cc. de baryte corresp. au sulfate roséo	SO ₄ de SO ₄ H ⁺ %	1/3 SO ₄ du sulfate roséo %
75°	0	0	0	0,1845	0,1845	2,2	2,2	12,6	12,6
—	1 h. 30	5,045	2,13	0,052	0,0548	0,65	0,65	12,6	12,6
—	2 h. 30	5,34	2,26	0,0833	0,088	1,1	1,02	13	12,1
—		5,525	2,34	0,1516	0,1605	2	1,9	13,2	12,6
84°	22 h. 15	6,15	2,6	0,1198	0,1277	1,54	1,56	12,8	13,
84°	46 h.	6,69	2,84	0,1722	0,1845	2,2	2,38	12,2	13,3

(1) En pratique, je prends 83 grammes de sel roséo pour 500 centimètres cubes de solution binormale (2 molécules par litre) d'acide sulfurique (point N de la figure 30).

(2) Il est facile de les séparer à peu près complètement à la pince,

(3) Figure 26.

Jusque-là, les courbes sont caractéristiques du sel roséo monoacide (exemple, courbe 34 se rapportant à la dernière ligne du tableau précédent).

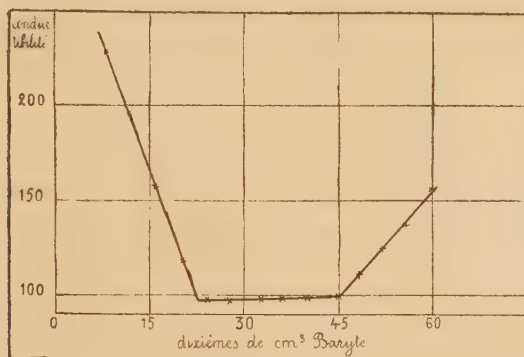


FIG. 34.

Le sel a perdu à peu près complètement ses 3 molécules d'eau de cristallisation, il est resté entièrement roséo, et l'acide sulfurique est resté libre.

Si l'on continue ensuite la déshydratation, le sel change de constitution. Après soixante-dix heures, il a perdu 7,26 % de son poids, soit 3,08 molécules d'eau. Un prélèvement de 0 gr. 099, correspondant à 0 gr. 1068 de sel primitif, donne au titrage par la baryte les résultats figurés par la courbe 35.

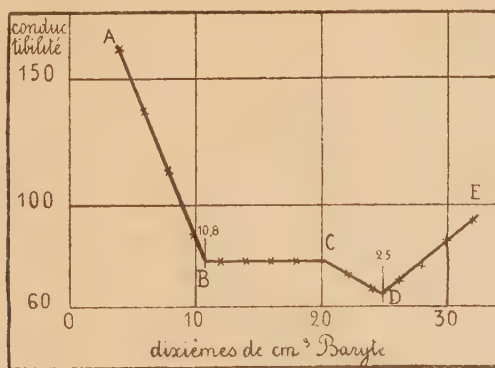


FIG. 35.

On voit que la courbe a changé d'aspect. Elle présente trois points anguleux B, C et D. La partie AB correspond encore à la neutralisation de l'acide sulfurique libre, mais l'abscisse du point B ne représente plus que 10,8 % d'acide libre par rapport au sel primitif. La droite horizontale BC indique seulement un pourcentage de 9,4 % pour le sulfate roséo, enfin il apparaît une nouvelle droite descendante CD correspondant à environ 5,5 % de SO^4 .

La déshydratation se poursuivant, la proportion d'acide sulfurique diminue. Au bout de cent une heures, pour une perte de 7,76 %, c'est-à-dire après le départ de 3,28 molécules d'eau, elle n'est plus que de 9,2 % $\left(\frac{\text{SO}^4}{3} \right)$ du sulfate roséo 8,8 % seulement — partie CD 6,6 % de SO^4 . Après l'élimination de 3,4 molécules d'eau (perte 8,05 %), il n'y a plus que 6 % d'acide libre. Enfin, quand la perte de poids pour cent atteint 9,5, c'est-à-dire que 4 molécules d'eau ont été chassées, *il n'y a plus que des traces d'acidité libre*; les courbes du dosage à la baryte ont pris un aspect nouveau, le sel est devenu violet foncé et d'une teinte semblable à celle des sulfates de tétrammine déshydratés.

C'est ainsi qu'un prélèvement de 0 gr. 0351 effectué sur le sel ayant perdu 11,4 % de son poids (4,8 mol. d'eau), soit un prélèvement de 0 gr. 03965 de sel primitif, a été titré à la baryte (fig. 36).

La partie descendante AB ne correspond plus à une neutralisation d'acide libre comme le montre la figure 37 indiquant les dosages comparés à la baryte et à la soude de 0 gr. 04 de sel ayant perdu 4,2 molécules d'eau. On voit que, lorsque l'on ajoute de la soude, la conductibilité reste à peu près constante. Elle diminuerait considérablement s'il y avait neutralisation d'acide libre.

Les résultats du dosage des ions sulfuriques libres par la benzidine sont donnés dans le tableau suivant :

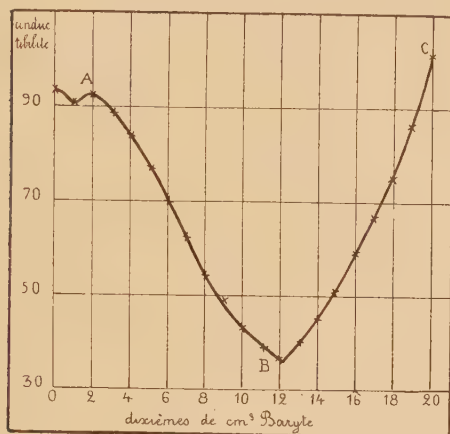


FIG. 36.

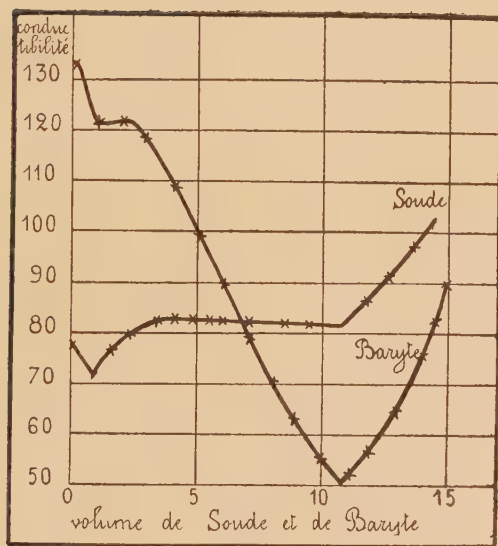


FIG. 37.

Nombre de molécules d'eau éliminées	Prélèvement	Prélèvement en sel hydraté	Cc. de soude	SO ⁴ % libres du sel hydraté	Nombre d'ions SO ⁴ libres par molécule	Nombre de molécules d'acide	Nombre d'ions SO ⁴ du sulfate roséo
0	0,2565	0,2565	26,9	50,3	4	1	3
2,13	0,2315	0,2438	25,4	50,3	4	1	3
2,26	0,2322	0,2453	25,6	50,3	4	1,03	2,85
2,34	0,2468	0,2613	26,9	49,6	3,93	1,04	3
2,6	0,308	0,3282	33,3	49	3,9	1,05	3
2,84	0,3033	0,3251	28,9	43	3,4	0,97	3,1
3,08	0,282	0,304	24,6	39	3,1	0,86	2,25
3,28	0,2414	0,2617	20,1	37	2,94	0,73	2,1
4	0,124	0,137	9,6	32,9	2,6	0	?
4,2	0,0996	0,1106	7	29,3	2,3	0	?

Si l'on continue à maintenir le sel à 84 degrés, le nombre d'ions SO⁴ augmente et atteint de nouveau environ 2.8.

La déshydratation du sel monoacide se produit donc en deux temps :

1° Départ des 3 molécules d'eau de cristallisation, sans changement notable de constitution;

2° La déshydratation se poursuit en donnant lieu à des réactions complexes. D'une part, l'acide sulfurique disparaît peu à peu; d'autre part, le sel cesse d'être roséo, les ions sulfuriques se dissimulent, et le sulfate acide prend une teinte violet foncé intense.

On ne peut guère expliquer la disparition de l'acide sulfurique libre ⁽¹⁾ que par une neutralisation interne, avec formation de sulfate d'ammonium aux dépens de l'ammoniac du complexe. Il est facile de démontrer qu'il en est bien ainsi. Le sel complètement déshydraté est, en effet, très soluble dans l'eau. La solution, abandonnée en présence d'acide sulfurique, laisse se déposer des cristaux rouges clair, en forme de parallépipèdes obliques de sulfate cobalteux ammoniacal :

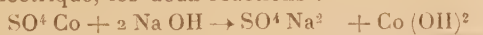
(1) La proportion d'acide sulfurique total reste invariable.

SO^4Co , $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$, $6\text{H}^2\text{O}$. Ils donnent, en effet, sous l'action des alcalis, le précipité floconneux bleu caractéristique des sels cobalteux, ses courbes de dosage à la baryte ou à la soude par la méthode des conductibilités sont identiques à celles que l'on obtient avec le sulfate cobalteux ammoniacal ⁽¹⁾, enfin, ils contiennent les proportions théoriques de cobalt et d'acide sulfurique ⁽²⁾.

Il n'est pas possible de suivre, par la même méthode, la déshydratation des sels plus acides, car ils fondent à la température de l'étuve et se prennent en masse par refroidissement, de sorte que les prélèvements nécessaires aux dosages ne peuvent plus être faits. Mais on peut cependant observer qu'ils deviennent purpuréo avant que l'eau de cristallisation ne soit complètement éliminée. C'est ainsi que le sulfate

$$2 \left\{ \left[\text{Co} \begin{pmatrix} \text{NH}^3 \\ \text{H}^2\text{O} \end{pmatrix}^5 \right]^2 (\text{SO}^4)^3 \right\} 5\text{SO}^4\text{H}^2 12\text{H}^2\text{O}$$
 après avoir perdu 8 molécules d'eau à 85 degrés, ne contient plus que 9,5 ions SO^4 libres au lieu de 11. Ce sel maintenu assez longtemps à 85 degrés devient violet comme le sel monoacide. Il est alors très soluble dans l'eau et sa solution laisse cristalliser, comme précédemment, du sulfate cobalteux ammoniacal ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Il semble que les courbes ainsi obtenues devraient présenter deux points anguleux, l'un correspondant à la précipitation du sulfate cobalteux, l'autre à la précipitation du sulfate d'ammoniaque. En réalité, soit par la baryte, soit par la soude, on ne met en évidence que le remplacement complet des deux sulfates par SO^4Ba ou par SO^4Na^2 . Au point de vue de la variation de conductibilité électrique, les deux réactions :



et $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{SO}^4\text{Na}^2 + 2\text{NH}^4(\text{OH})^\star$
 sont équivalentes. L'ammoniaque est donc une base assez faible pour que la concentration des ions OH y soit aussi petite que dans une solution saturée d'hydrate cobalteux.

⁽²⁾ On trouve $\text{Co} \text{ } 14,8$ (théorie 15); $\text{SO}^4 \text{ } 49$ (théorie 49,4).

⁽³⁾ En poursuivant la cristallisation, on obtient une petite quantité de poudre cristalline rose pâle dont je n'ai pu encore déterminer la nature.

En résumé, la déshydratation vers 80 degrés des sulfates acides roséocobaltiques est moins régulière que celle du sulfate roséo neutre. Par suite sans doute de la présence d'acide sulfurique, les radicaux SO^4 se dissimulent avant l'élimination complète de l'eau de cristallisation. Puis, l'acidité du sel disparaît peu à peu. A la fin de la réaction, il s'est formé du sulfate cobalteux ammoniacal et un complexe dont la nature n'a pu être déterminée. Il n'est pas possible, dans ces conditions, de transformer par la chaleur les sulfates roséo acides en sulfates purpuréo.

CHAPITRE XII

SULFATE PURPURÉO NEUTRE

L'étude du sulfate purpuréo acide nous a montré que l'ion sulfato cobaltique a pour formule $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{SO}^4 \end{smallmatrix} \right]^+$; j'ai vérifié que le sulfate purpuréo neutre a la même constitution.

On le prépare facilement à partir du sel acide, selon les indications de Jorgensen ⁽¹⁾, en en précipitant une solution par l'alcool (5 grammes de sulfate purpuréo acide dans 200 centimètres cubes d'eau — 400 centimètres cubes d'alcool que l'on ajoute peu à peu). On obtient ainsi le sel décrit par Jorgensen, $\left[\text{Co} (\text{NH}^3)^5 \right]^{2+} (\text{SO}^4)^3, \text{H}^2\text{O}^{(2)}$.

Le dosage à la baryte de ce sel par la méthode des conductibilités doit fournir une courbe analogue à celle d'un sulfate métallique ordinaire et correspondant à la partie BCD de la courbe 28 (sulfate purpuréo acide). C'est, en effet, ce que montre le titrage de 0 gr. 0789 de sulfaté sulfato neutre, avec une solution de baryte contenant 0,0683 molécule par litre.

Les figures 38 et 39 représentent (à des échelles différentes) le début et la fin de la réaction. Si l'on néglige la partie voisine de l'origine, on voit que la courbe se compose de deux droites BC, CD se coupant suivant un angle très obtus. Le

(¹) *Journal prakt. Chem.*, 31, 262 (1885).

(²) Co 0/0 19,75 (théorie 19,87); SO⁴ 0/0 48,79 (théorie 48,48).

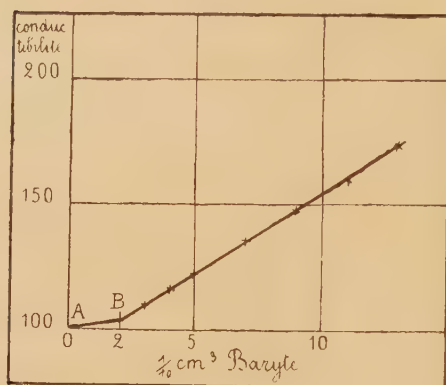


FIG. 38.

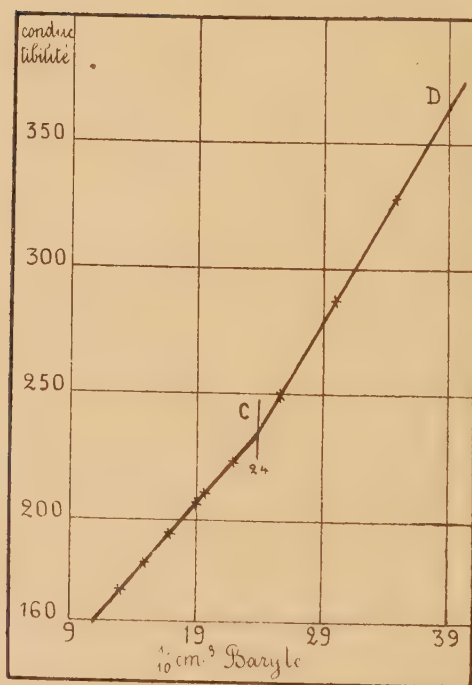
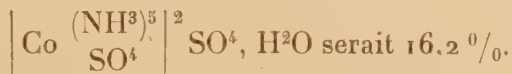


FIG. 39.

point C correspond à la précipitation des ions sulfuriques libres. Son abscisse permet de calculer le pourcentage de ces ions. On trouve :

$$\text{SO}^4 \text{ libre } \frac{0}{100} = \frac{2,4 \times 0,0000683 \times 96}{0,0789} \times 100 = 20 \frac{0}{100}.$$

La proportion théorique pour la formule :



Sur les trois radicaux sulfuriques, il y en a donc :

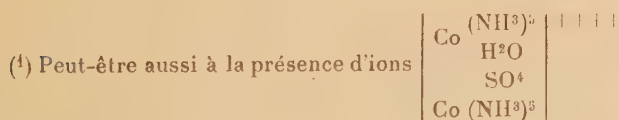
$$3 \times \frac{20}{48,5} = 1,23 \text{ à l'état d'ion libre.}$$

Le dosage à la benzidine donne le même résultat, comme le montre le tableau suivant :

Poids de sel	Conditions du dosage	Nombre de cc. de soude nécessaires	SO ⁴ libres %	Nombre d'ions SO ⁴ libres
0,1391	Température ordinaire	5,7	19,3	1,17
0,1157	0 degré	4,5	18,3	1,11
0,128	0 degré, concentration dix fois plus grande.	5,6	20,6	1,26

Cet excès d'ions sulfuriques libres est dû, sans aucun doute, à la présence d'ions roséo cobaltique $\left| \begin{array}{c} \text{Co} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{H}^2\text{O} \end{array} \right|^{++}$ ⁽¹⁾.

L'existence d'ions « aquo » apparaît d'ailleurs nettement sur la figure 38. Le début (AB) de la courbe de précipitation par la baryte présente l'aspect caractéristique de celle du sulfate roséo. Le point B, dont l'abscisse est environ 0 cc. 22, correspond à la transformation du sulfate roséo en sulfate hydroxo. On en déduit que la proportion d'ions sulfuriques du sulfate roséo par rapport à 100 de sel est de :



$$3 \times \frac{0,22 \times 0,0000683 \times 96}{0,0789} \times 100 = 5,5 \text{ } \%. \text{ Le nombre}$$

d'ions sulfuriques du sulfate roséo est donc : $\frac{3 \times 5,5}{48,5} = 0,34$;

et le nombre de molécules de sulfate roséo de 0,113. Si l'on veut, le sel contient 11,3 % de sel roséo et 88,7 % de sulfate purpuréo, le nombre d'ions sulfuriques libres doit donc être $3 \times 0,113 + 0,887 = 1,23$. C'est précisément le nombre que nous avons calculé d'après la position du point C.

La formule $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} \right|^2 \text{SO}_4$ paraît donc encore convenir au sulfate purpuréo neutre. Mais en solution, même étendue et froide, il se forme toujours une petite quantité de sulfate roséo ⁽¹⁾ en équilibre avec le sel sulfato. Au contraire, en présence d'un excès d'acide sulfurique (c'est le cas du sulfate acide), les ions SO_4 restent entièrement dissimulés.

(1) Elle est encore de 5,5 % à 0 degré en solution étendue.

CHAPITRE XIII

SULFATE SULFATOTÉTRAMMINE ACIDE

Nous avons vu au début du chapitre VIII les difficultés que soulèvent les formules de constitution adoptées par Werner pour les sels purpuréo tétrammines et pentammines où l'ion dissimulé est divalent. J'ai indiqué qu'en modifiant légèrement l'une de ces formules on obtient une notation plus logique. L'expérience nous ayant conduit à conserver la formule

$\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)_5 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right]^+$ pour l'ion sulfatopentammine il nous reste à voir

si le symbole $\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)_4 \\ \text{SO}^4 \\ \text{H}^2\text{O} \end{array} \right]^+$ convient à l'ion sulfatotétram-

mine, ou s'il est préférable de revenir au symbole de Werner

$\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)_4 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right]^+$.

Je me suis donc proposé de préparer le sulfate sulfatotétrammine. Par analogie avec le sulfate sulfatopentammine, on peut penser qu'un sulfate purpuréo acide doit se déposer, dans des conditions convenables, au sein d'une solution sulfurique de sulfate diroséo. L'étude de ce dernier sel nous a montré que, dès la température ordinaire, une partie de ses ions sulfuriques sont dissimulés, c'est-à-dire que la tendance à la formation de sel sulfato est plus grande dans la série des tétrammines que dans celle des pentammines. Il est donc très vraisemblable que la préparation du purpuréotétrammine acide est au moins aussi facile que celle du purpuréopentammine.

La solution de sulfate diaquo dans l'acide sulfurique concentré laisse déposer un sel diroséo acide, sous forme d'une boue épaisse, qui, séchée sur plaque poreuse, donne une poudre rouge violacé. On obtient un produit analogue par cristallisation de solutions de sulfate diroséo dans l'acide sulfurique étendu; il en est de même si l'on essaie de préparer directement le sulfate purpuréo acide en dissolvant le sulfate carbonato dans l'acide sulfurique moyennement concentré (avec une solution contenant 300 grammes de SO^4H^2 par litre, le liquide se prend en masse et l'on recueille du sulfate diroséo neutre).

Il est facile de caractériser ces sels en les titrant à la baryte par la méthode des conductibilités. Je donne ci-dessous un exemple du dosage de trois des composés ainsi préparés.

La courbe 1 (fig. 40) se rapporte au dosage de 0 gr. 076 du produit obtenu par dissolution du sulfate carbonato dans l'acide

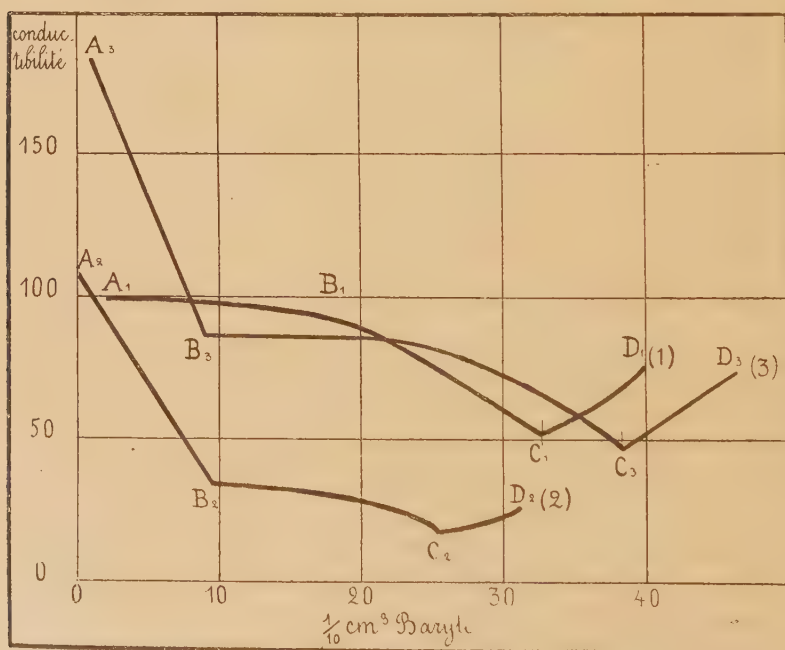


FIG. 40.

sulfurique (300 gr. par litre); la courbe 2 au dosage de 0 gr. 045 du sel qui s'est déposé au sein d'une solution de sulfate de roséo dans l'acide sulfurique concentré; enfin, la courbe 3 au dosage de 0 gr. 0727 d'un sulfate ayant cristallisé à partir d'une solution de sulfate de roséo dans l'acide étendu.

La courbe 1 est la courbe caractéristique du sulfate diaquo. C'est la reproduction à une autre échelle de la courbe 14; en particulier, le rapport des conductibilités correspondant aux points A et C est le même (1,7) dans les deux figures.

Les courbes 2 et 3 correspondent évidemment à des sulfates diroséo acides, les droites A_2B_2 , A_3B_3 représentant la neutralisation de l'acide libre, les parties $B_2C_2D_2$, $B_3C_3D_3$, reproduisant exactement la courbe 1. Le sel 3 contient un peu plus d'une molécule d'acide sulfurique par molécule de sulfate. En effet, il faut 0 cc. 95 environ de baryte pour précipiter l'acide libre, il en faut 1 cc. 6, pour précipiter les deux tiers des ions sulfuriques du sulfate, soit 0,8 pour le tiers de ces ions, il y a donc $\frac{9,5}{8} = 1,2$ environ molécules d'acide par

molécule de sel. Le sel 3 contient au contraire $\frac{9}{14,75} = 0,61$ environ molécule d'acide pour une molécule de sel.

Ces produits n'offrant aucune garantie de pureté, il est inutile d'insister sur leur composition. Nous retiendrons seulement que ce sont des sulfates *diaquo*.

Si, au contraire, on dissout le sulfate diroséo dans une solution contenant environ 200 grammes d'acide par litre ⁽¹⁾, on obtient par évaporation un composé tout différent des précédents. Il se dépose tantôt, mais rarement, sous forme de petits cristaux rouge foncé, ternes, tantôt et, le plus souvent, sous

(1) Les proportions suivantes conviennent à cette préparation. 10 grammes de sel pour 40 centimètres cubes d'une solution renfermant 200 grammes par litre. Si on part du sulfate carbonato et qu'on le dissout dans des conditions analogues (15 grammes pour 70 centimètres cubes d'une solution à 280 grammes par litre) on obtient un sel *diaquo acide*,

forme de croûtes violacées qui, séchées, donnent une poudre rouge violet dont l'aspect est presque identique à celui des sulfates acides diroséo obtenus plus haut (¹). Le dosage à la baryte les différencie très nettement, comme le montre l'exemple suivant qui se rapporte au titrage de 0 gr. 076 de ce sulfate par une solution de baryte contenant 0,0683 molécule par litre.

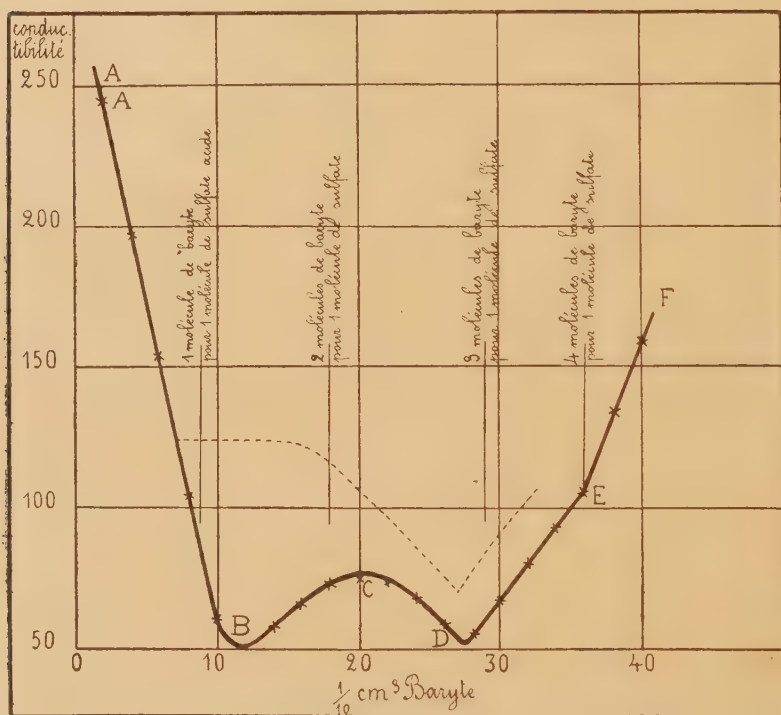


FIG. 41.

Cette courbe (fig. 41) a été obtenue en opérant le plus rapidement possible, c'est-à-dire en faisant les mesures de résistance électrique aussitôt après avoir ajouté le réactif. La figure 41 représente les résultats ainsi obtenus. J'ai reporté en

(¹) Les cristaux et la poudre ont exactement les mêmes propriétés. Les eaux-mères des premiers cristaux contiennent 8,8 molécules d'acide sulfurique et 0,4 molécule de sulfate diroséo par litre.

pointillé, sur la même figure, la courbe 3 de la figure 40 (sulfate diroséo acide) dessinée à la même échelle. La différence d'aspect des deux courbes démontre que le nouveau sel a une constitution différente des précédents.

La courbe caractéristique de ce nouveau sulfate se compose :

1° D'une droite AB descendante qui représente la neutralisation de l'acide libre ;

2° D'une partie curviligne BCD de forme assez compliquée. Les mesures correspondant à cette ligne sont difficiles, car la conductibilité de la solution varie, elle augmente avec le temps (sans que l'on ajoute de baryte) ;

3° De deux droites DE, EF très peu inclinées l'une sur l'autre.

Si l'on attend, pour faire les mesures, après addition de chaque dixième de centimètre cube de baryte, que la conductibilité ne varie plus sensiblement, on obtient des résultats fort différents des précédents. C'est ce que montre la courbe en traits pleins de la figure 42. Elle représente le dosage de 0 gr. 163 de nouveau sulfate avec la même solution de baryte.

Cette figure permet de comparer les résultats d'un dosage rapide et d'un dosage où l'on a attendu, entre chaque mesure, que l'équilibre soit établi.

Avant de tenter l'interprétation de ces phénomènes, il est nécessaire de connaître la composition de ce sulfate.

L'analyse donne comme proportions de cobalt et d'acide sulfurique les nombres suivants : $\text{Co} \% = 16,79$; $\text{SO}^4 \% = 55,1$.

On en déduit que, pour deux atomes de cobalt, il existe dans ce sel un nombre de radicaux sulfuriques égal à $2 \times \frac{55,1}{96} : \frac{16,79}{59} = 4,02$. Il y a donc 4 SO^4 pour 2 Co ; c'est-à-dire que le sel nouveau doit se formuler $[\text{Co}(\text{NH}_3)^4]^{2+}(\text{SO}_4)^3$, SO_4H^2 .

La figure 42 montre clairement qu'il n'est pas possible de doser l'acide sulfurique libre par la baryte à la température ordinaire. La forme de la partie curviligne BCD ne permet pas de

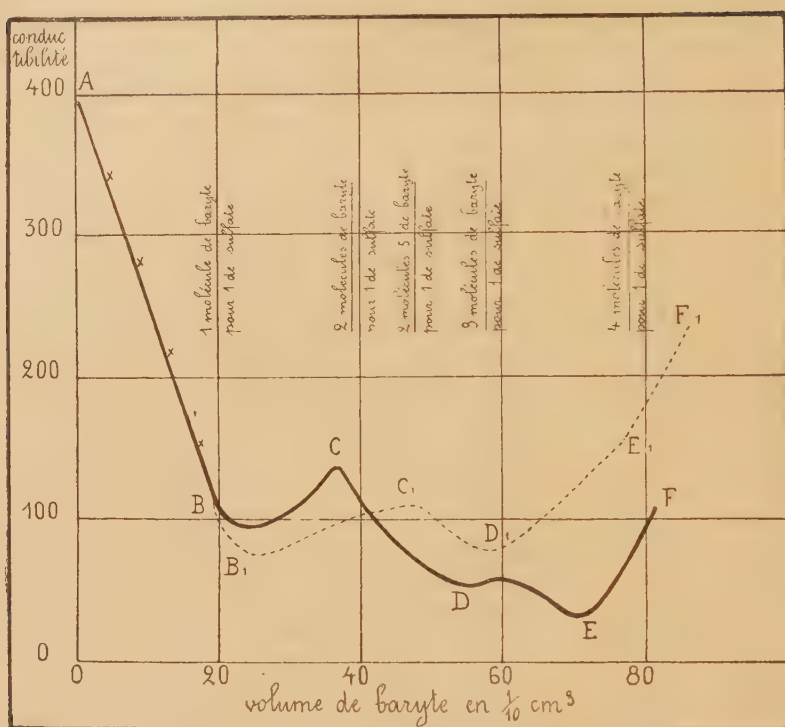


FIG. 42.

déterminer la position du point B correspondant à la neutralisation. On voit cependant que son abscisse est voisine de 0 cc. 2, ce qui donne pour l'acide libre un pourcentage d'ion sulfurique égal à $\frac{0,2 \times 0,000119 \times 96}{0,163} \times 100 = 14\%$ environ, qui représente bien le quart de l'acide sulfurique total (55,1).

Le titrage à la soude par la conductibilité permet de déterminer ce nombre avec plus de précision. C'est ainsi que 0 gr. 028 dosés au moyen d'une solution de soude 0^N,102 ont donné la courbe 43.

$$\text{d'où pour l'acide libre SO}_4^{0} : \frac{0,79 \times 0,102 \times 96}{0,028 \times 2} \times 100 = 13,75\%$$

Ces résultats correspondent à la formule : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+} (\text{SO}_4)^3 \text{SO}_4 \text{H}^2 3,5 \text{H}_2\text{O}$ comme le montre le tableau suivant :

	Théorie	Trouvé
Co 0/0	16,79	16,79
SO ⁴ 0/0	54,7	55,1
SO ⁴ de SO ⁴ H ² 0/0	13,7	13,75

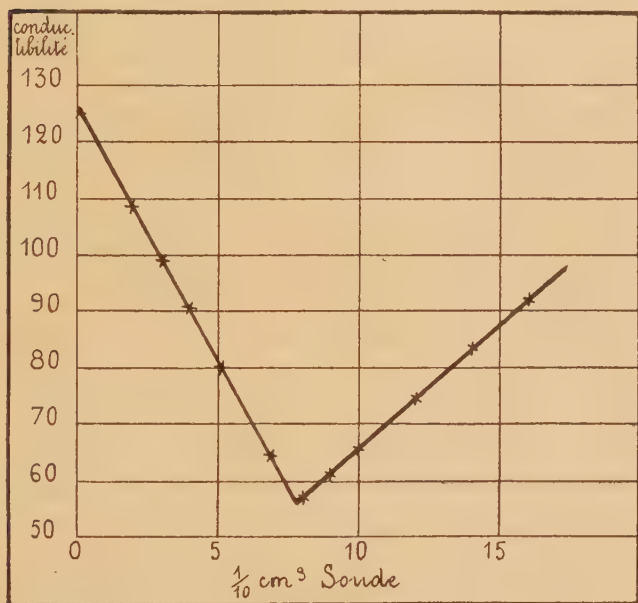
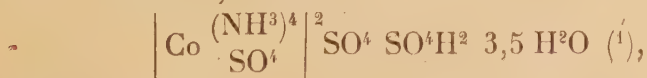


FIG. 43.

Enfin, le dosage à la benzidine nous montrera si tous les ions sulfuriques sont libres. On trouve pour :

0 gr. 1795 : 10 cc. 3 de soude, soit 27,3 0/0 de SO⁴ libres ;

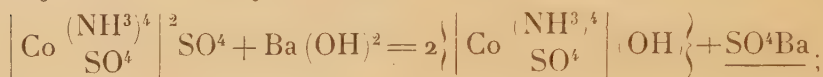
0 gr. 1315 : 7 cc. 6 de soude, soit 27,7 0/0 de SO⁴ libres, la moyenne est 27,5 0/0, qui représente précisément la moitié de l'acide sulfurique total. Le sulfate nouveau est donc un sulfate purpuréo contenant 2 SO⁴ dissimulés par molécule de sulfate de cobaltamine, sa formule est donc :



(1) Poids moléculaire 703.

si la notation de Werner est correcte. Si au contraire l'hypothèse que j'ai faite précédemment est exacte, l'ion complexe contient de l'eau de constitution.

L'action de la baryte sur le sulfate purpuréo nous permettra de résoudre cette question. Si, en effet, la formule de Werner est exacte, la solution contient, après précipitation de l'acide libre, le sel purpuréo neutre : $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{SO}^4 \end{smallmatrix} \right|^2 \text{SO}^4$; si l'on continue à ajouter de la baryte, on doit avoir la réaction :



il doit y avoir augmentation de conductibilité dès que le point de neutralisation B (fig. 41 et 42) a été dépassé.

On observe, au contraire, et à condition d'opérer rapidement, une diminution notable de la conductibilité électrique, qui augmente ensuite peu à peu. Il paraît difficile d'expliquer avec la formule de Werner tant cet abaissement que cette variation de conductibilité.

La forme des courbes 41 et 42, aussi bien que la diminution de la résistance en fonction du temps, démontre que la solution évolue. Il est fort probable que nous obtiendrons des résultats plus nets en empêchant cette évolution par un abaissement de température. C'est ce que l'expérience vérifie, comme le montre l'exemple suivant : 0 gr. 0205 de sulfate purpuréo acide ont été titrés à 3 degrés au moyen d'une solution de baryte contenant 0,119 molécule par litre (fig. 44).

Le volume de baryte correspondant à la proportion de 1 molécule pour 1 molécule de sulfate acide est de :

$$\frac{0,0205}{703} \times \frac{1}{0,000119} = 0 \text{ cc. } 245.$$

J'ai indiqué, sur la figure 44, les ordonnées correspondant à 1, 1 1/2, 2, 2 1/2 et 4 molécules de baryte par molécule de sel.

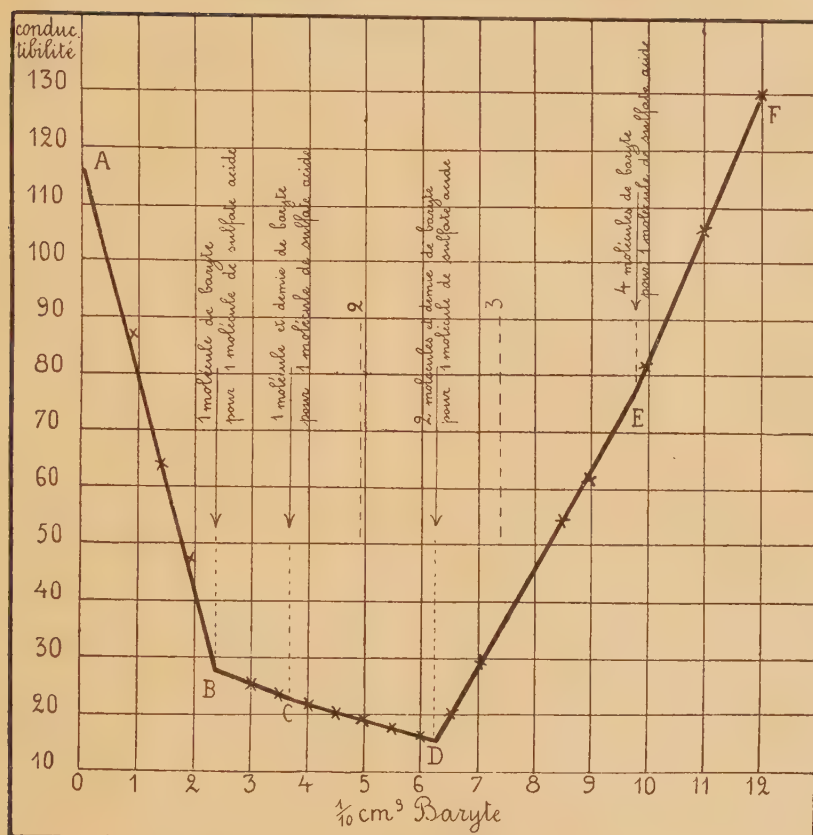


FIG. 44.

On voit que la courbe a une allure beaucoup plus régulière que celles qui représentent le dosage à température ordinaire. Les mesures sont d'ailleurs beaucoup plus faciles à 3 degrés, car la conductibilité ne paraît pas varier avec le temps.

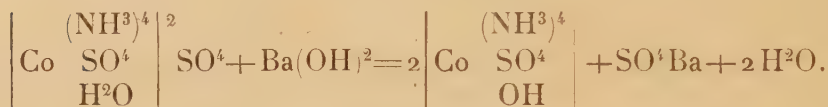
L'examen de cette courbe montre que la conductibilité de la solution diminue lorsqu'on ajoute de la baryte après neutralisation de l'acide libre. Ce fait paraît incompatible avec la formule de Werner $\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)^4 \\ \text{SO}_4 \end{array} \right]^2 \text{SO}_4$. Il ne peut s'expliquer que par la transformation, sous l'influence de la baryte, d'ions

aquo en ions hydroxo, d'une manière analogue à celle que nous avons vue à propos des sulfates roséo et diroséo. Il est donc très vraisemblable que l'ion sulfatotétrammine contient de l'eau de constitution.

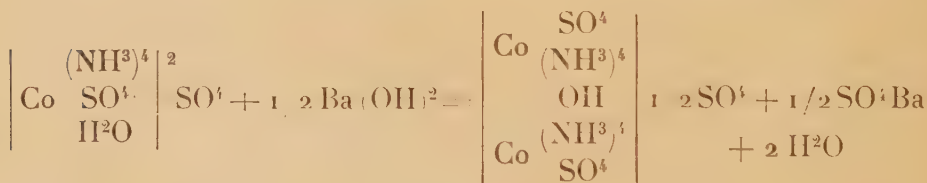
Nous avons vu que l'hypothèse la plus simple consistait à admettre pour cet ion la formule

$$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{Co} \quad \text{SO}^4 \\ \text{H}^2\text{O} \end{array} \right]^2 \text{SO}^4.$$

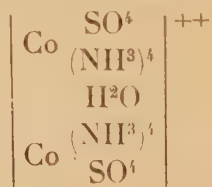
Dans ce cas, la précipitation par la baryte s'écrirait :



On obtiendrait après addition d'une molécule de baryte un composé non conducteur de l'électricité. La courbe 44 montre qu'il ne se passe rien d'analogue. Au contraire, la conductibilité garde une valeur appréciable et les points anguleux C et D correspondent à des proportions de baryte égales à 1/2 et 1 1/2 molécule par molécule de sulfate sulfato neutre, c'est-à-dire au remplacement à l'intérieur de l'ion complexe de 1 et de 3 molécules d'eau pour 2 atomes de cobalt. Dès lors, il faut admettre ou bien que la réaction précédente doit s'écrire :

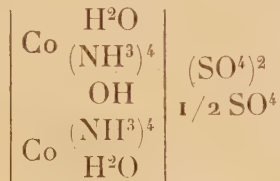


ou bien que l'ion sulfato doit se formuler :

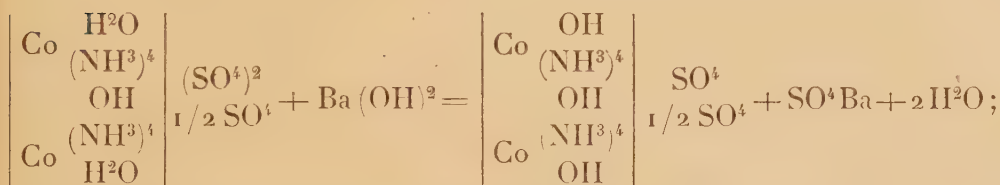


l'addition de baryte conduisant au même sel hydroxo polymérisé.

Ce sel hydroxo serait en équilibre avec le suivant :



et l'addition d'une nouvelle molécule de baryte donnerait alors :



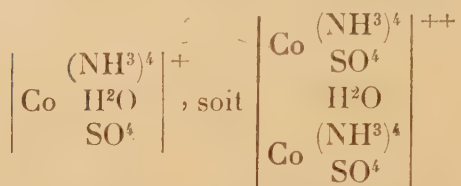
la formation de ce sel trihydroxo correspondant au point D, c'est-à-dire à l'addition de deux molécules et demie de baryte. La dernière phase de la réaction (droite DE) représenterait la précipitation des $3/2$ ions SO^4 restant libres, elle serait accompagnée d'un fort accroissement de conductibilité.

A température ordinaire, l'ion $\left| \begin{array}{c} \text{SO}^4 \\ \text{Co } (\text{NH}^3)^4 \\ \text{OH} \\ \text{Co } (\text{NH}^3)^4 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^{++}$ se transfor-

merait avec le temps en 2 ions hydroxoquo $\left| \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{Co } \text{OH} \\ \text{H}^2\text{O} \end{array} \right|^{++}$

dont nous avons vu l'existence à propos du sulfate diroséo, cette transformation étant accompagnée d'une diminution de la résistance électrique.

En résumé, l'ion sulfatotétrammine contient de l'eau de constitution. On peut le formuler, soit :



l'existence d'ions hydroxo à plusieurs atomes de cobalt paraissant absolument nécessaire⁽¹⁾.

(1) L'étude du sulfate diroséo nous avait conduit à la même conclusion.

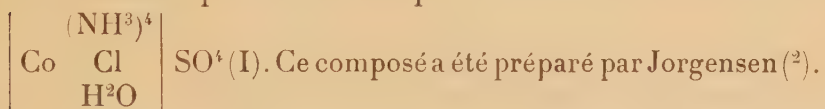
CHAPITRE XIV

SULFATE CHLOROAQUOTÉTAMMINE

L'existence d'ions condensés tels que

$$\left| \begin{array}{c} \text{Co} \quad \text{SO}^4 \\ (\text{NH}^3)^4 \\ \text{H}^2\text{O} \\ \text{Co} \quad (\text{NH}^3)^4 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^{(1)} \text{ est rendue}$$

très vraisemblable par un ensemble de faits se rattachant au sulfate chloroaquotétrammine que Werner écrit :



On verse une solution concentrée de chlorure cobalteux dans une solution ammoniacale de carbonate d'ammoniaque. On oxyde par un courant d'air modéré pendant plusieurs heures, puis on évapore en ajoutant du carbonate d'ammoniaque solide. On filtre, chauffe avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré, jusqu'à ce que le liquide, devenu franchement violet, se recouvre d'une pellicule de cristaux violets. On laisse reposer vingt-quatre heures. On filtre, lave à l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool. On dissout ensuite les cristaux violets, sur filtre, dans l'eau froide légèrement sulfurique

(¹) Cet ion correspond exactement à l'ion $\left| \begin{array}{c} \text{Co} \quad (\text{NH}^3)^4 \\ \text{H}^2\text{O} \\ \text{Co} \quad (\text{NH}^3)^4 \end{array} \right| \text{SO}^4$ dont l'exis-

tence nous avait paru probable dans l'étude du sulfate roséo.

(²) *Journal f. prakt. Chem.*, 2, 42, 212.

(600 centimètres cubes pour 20 grammes de sel), on ajoute au filtrat une solution au 1/5 de sulfate d'ammoniaque (140 centimètres cubes). Au bout de vingt-quatre heures, on a obtenu un abondant dépôt de cristaux bleu violet que l'on filtre et lave à l'eau glacée. »

L'étude de ce composé m'a montré qu'il n'a pas la constitution indiquée par la formule (I).

En effet, d'une part, il contient moins d'une molécule d'eau par atome de cobalt, comme le montre le tableau suivant :

	Théorie pour 1 mol. d'eau par at. de Co (1)	Théorie pour 1/2 mol. d'eau par at. de Co (2)	Théorie pour 3/4 mol. d'eau par at. de Co (3)	Trouvé
Co %	21,34	22,05	21,7	21,85
SO ₄ %	34,72	35,88	35,3	35,5
Cl %	12,84	13,27	13,05	13,17

	Différence % avec 1	Différence % avec 2	Différence % avec 3
Co %	+ 2,4	— 0,68	+ 0,69
SO ₄ %	+ 2,4	— 1,05	— 0,57
Cl %	+ 2,6	— 0,75	+ 0,92
Moyenne	+ 2,4	— 0,83	+ 0,35

Le sulfate chloroaquo contient donc certainement moins d'une molécule d'eau par atome de cobalt et probablement trois quarts de molécule.

D'autre part, le titrage au nitrate d'argent par la méthode des conductibilités montre que *la moitié du chlore seule est dissimulée*, que le titrage soit fait à la température ordinaire, ou au voisinage de 0 degré, comme l'indiquent les deux exemples suivants, se rapportant, le premier au dosage à 18 degrés de 0 gr. 0315, le second au dosage à 0 degré de 0 gr. 04 de sulfate chloroaquo, au moyen d'une solution décimale de nitrate d'argent. Les proportions de chlore ainsi précipité sont données (fig. 45) par les formules :

$$(1) \quad \text{Cl \%} = \frac{0,58 \times 35,5}{0,0315} \times 0,1 \times 100 = 6,5 \%$$

$$(2) \quad \text{Cl}^0_0 = \frac{0,72 \times 35,5}{0,04} \times 0,1 \times 100 = 6,4^0_0$$

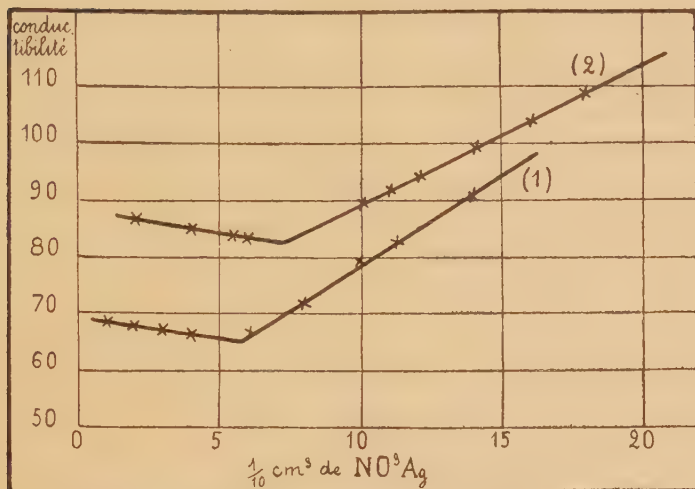


FIG. 45.

Cette proportion représente exactement la moitié du chlore total ($13,17^0_0$), il n'y a donc qu'un ion chlore libre pour deux atomes de cobalt et la formule doit être au moins doublée.

Enfin le titrage à 0 degré par la baryte de 0 gr. 0238 de sulfate acide donne le résultat suivant :

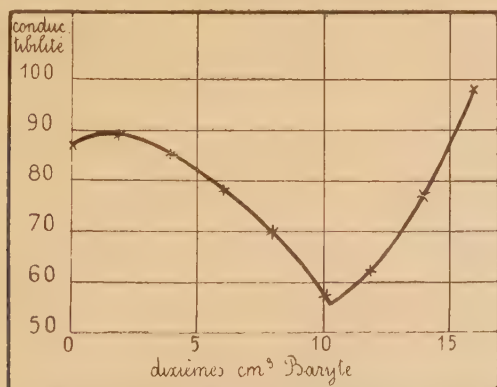


FIG. 46.

Le minimum de la courbe (fig. 46) correspond à une proportion d'acide sulfurique égale à :

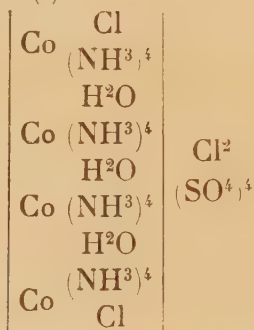
$$\text{SO}^4\%_0 = \frac{1 \times 0,000683 \times 96}{0,0238} \times 100 = 27,5\%$$

c'est-à-dire que l'on décèle ainsi :

$$\frac{27,5}{35,5} = 77\% \text{ des ions sulfuriques seulement,}$$

c'est-à-dire environ 3 SO⁴ sur 4.

Dès lors, il paraît logique de formuler le sulfate chloro aquo de la manière suivante ⁽¹⁾ :

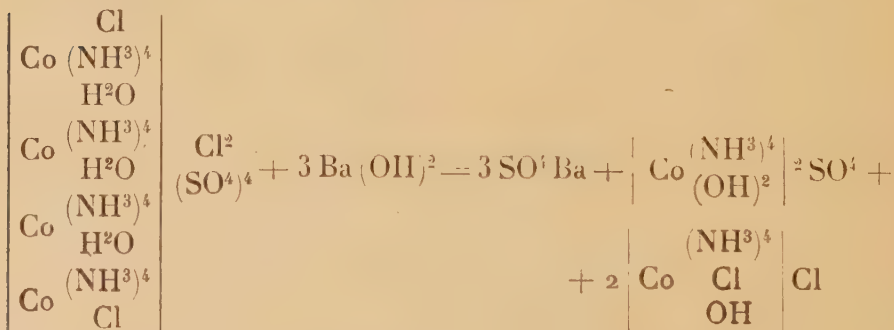


Cette formule est bien conforme aux faits précédents :

1° Le sel contient 3 H²O pour 4 atomes de cobalt ;

2° La moitié du chlore est dissimulée ;

3° Le dosage à la baryte ne met en évidence que 3 ions SO⁴ sur 4, car la réaction est la suivante :



(1) Le dosage à la benzidine montre que tous les ions SO⁴ sont libres.

L'étude du chlorosulfate nous a donc amenés, elle aussi, à admettre l'existence d'ions polymérisés où deux atomes de cobalt sont reliés par une molécule d'eau.

CHAPITRE XV

SULFATE SULFATOTÉTRAMMINE NEUTRE

Lorsque l'on met le sulfate sulfatotétraminine acide en contact avec une petite quantité d'eau, la poudre violette se dissout, puis il se dépose presque aussitôt de jolis petits cristaux rouge grenat brillants qu'il est facile de recueillir. Ces cristaux sont très lentement et très peu solubles dans l'eau. L'analyse leur attribue la formule :



comme le montre le tableau :

	Théorie	Trouve
Co 0/0	19,2	19,12
SO ⁴ 0/0	46,8	46,96
H ² O 0/0	11,7	11,66 ⁽¹⁾

Ce sel a la même formule brute, à une demi-molécule d'eau près, que le sulfate de diaquotétrammine. Il en diffère complètement :

1° Par son aspect, sa couleur, sa forme cristalline, sa solubilité (beaucoup plus faible) ;

2° Par l'allure de la courbe de titrage à la baryte.

(¹) Le sel perd 4,5 % d'eau à 85 degrés et 11,66 % à 95 degrés, sans perte d'ammoniaque.

La figure 47 permet de comparer le titrage par la baryte de deux solutions équimoléculaires des deux sels ⁽¹⁾ (courbe 1 sel diaquo, courbe 2 sel sulfato):

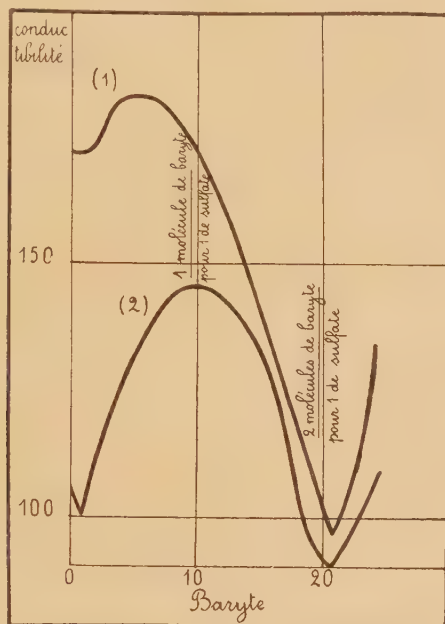


FIG. 47.

3° Par la conductibilité électrique de deux solutions équimoléculaires. Le nouveau sulfate neutre est environ $\frac{171}{104} = 1,65$ fois moins conducteur, à dilution égale, que le sulfate diaquo.

4° Par le fait qu'une partie des ions sulfuriques est dissimulée à la benzidine même à 0 degré. C'est ainsi qu'à température ordinaire 0 gr. 184 de sulfate correspondent à 7 cc. 9 de soude, ce qui donne comme proportion d'ions sulfuriques :

$$\text{SO}_4^{0}/_0 = \frac{7,9}{2} \times 96 \times \frac{1}{10.000} \times \frac{1}{0,184} = 20,6^0 \text{ „}$$

et pour le nombre d'ions sulfuriques libres : $3 \times \frac{20,6}{46,8} = 1,32$.

(1) 0 gr. 042 de sulfate diaquo dans 150 centimètres cubes d'eau. Baryte : 0No683. Le dosage à la baryte à 0 degré donne une courbe analogue.

A 0 degré, 0 gr. 2153 correspondent à 8 cc. 5 de soude, d'où :

$$\text{SO}^4_{0/0} = \frac{8,5 \times 96}{2} \times \frac{1}{10\,000} \times \frac{1}{0,2153} = 19,0_{00}$$

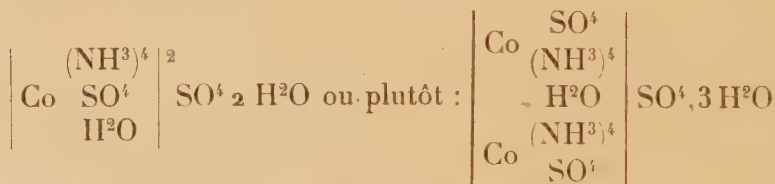
$$\text{Nombre d'ions} : \frac{19}{46,8} \times 3 = 1,22$$

On obtient le même résultat si l'on dose les ions sulfuriques libres à la benzidine sur une solution du sulfate après déshydratation à 95 degrés. 0 gr. 1695 de sel deshydraté correspondent à température ordinaire à 8 cc. 2 de soude d'où :

$$\text{SO}^4_{0/0} = \frac{8,2 \times 96}{2} \times \frac{1}{10.000} \times \frac{1}{0,1695} = 23,2_{00}$$

D'autre part, la pesée du sulfate de baryte donne, pour l'acide sulfurique total $\text{SO}^4_{0/0} = 52,98$. Le nombre d'ions SO^4 libres est donc encore de $\frac{23,2}{52,98} \times 3 = 1,31$.

Cet ensemble de propriétés montre que le sulfate ainsi isolé est le sulfate sulfatotétrammine, que nous écrirons par analogie avec le sulfate acide d'où il dérive ⁽¹⁾ :



Comme cela s'est présenté pour le sulfate purpuréopentammine, en l'absence d'acide sulfurique le sel sulfatotétrammine ne reste pas entièrement purpuréo, 16⁰/₀ environ des ions sulfato passent à l'état d'ions diaquo à la température ordinaire ⁽²⁾. Sous l'influence de la baryte, le sel sulfato se transforme finalement en le même produit que le sel diaquo.

(1) La courbe de dosage à la baryte est identique à celle du sulfate acide après neutralisation.

(2) C'est pourquoi le rapport des conductibilités électriques des solutions de sulfate diaquo et de sulfate sulfato n'est pas plus grand.

En résumé, nous avons préparé un sulfate acide et un sulfate neutre sulfatotétramine. L'ion purpuréo sulfurique ne paraît pas avoir pour formule $\left| \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{SO}^4 \end{array} \right|^+$, il est très vraisemblable qu'il contient de l'eau de constitution et qu'il est polymérisé.

CHAPITRE XVI

DISSIMULATION DES IONS SULFURIQUES EN SOLUTION.

SULFATE CHLOROPENTAMMINE ACIDE

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les ions sulfuriques des sulfates roséopentammines solides pénètrent à l'intérieur des complexes à la faveur d'une élévation de température et plus facilement en présence d'acide sulfurique libre. D'autre part, un sulfate acide purpuréo cristallise au sein d'une solution sulfurique de sulfate roséo pentammine ou tétrammine. Enfin, l'étude du sulfate diaquo nous a montré que, même en solution neutre, ce sel était déjà transformé en partie en sel purpuréo à température ordinaire et que cette transformation était favorisée par une élévation de température. Au contraire, une solution neutre de sulfate aquopentammine est entièrement roséo à la température ordinaire. Il était intéressant de rechercher si une élévation de température ne modifierait pas cette solution, et si, même à froid, le sulfate roséo dissous n'évoluerait pas avec le temps.

Lorsque l'on dose à la baryte, après refroidissement, une solution de sulfate roséopentammine ayant été chauffée doucement au bain-marie, on constate que sa constitution s'est modifiée (¹). C'est ainsi que 20 centimètres cubes d'une solution de sel roséo contenant 0,0045 molécule de sulfate par

(¹) La température ne doit guère dépasser 60 degrés, sans quoi il y a décomposition complète.

litre ont été titrés à la baryte, d'une part sans échauffement préalable, d'autre part après avoir été portés pendant une heure à 50 degrés.

La figure 48 donne les résultats comparés de ces mesures⁽¹⁾. On voit que la solution, après chauffage, ne contient plus du

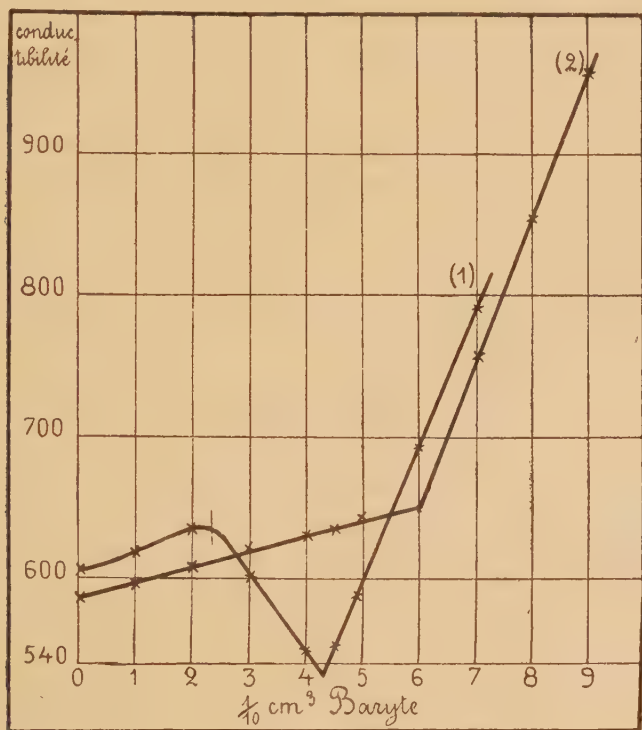


FIG. 48.

sulfate roséo pur. D'ailleurs, la benzidine ne décèle plus que 85 % des ions sulfuriques (8 cc., 5 de soude au lieu de 10).

Dès la température ordinaire, les solutions de sulfate roséo subissent une évolution analogue. La figure 49 montre le résultat de dosages à la baryte effectués de jour en jour sur une solution en cours de transformation. On voit que la pro-

(1) La courbe 1 se rapporte à la solution chauffée,

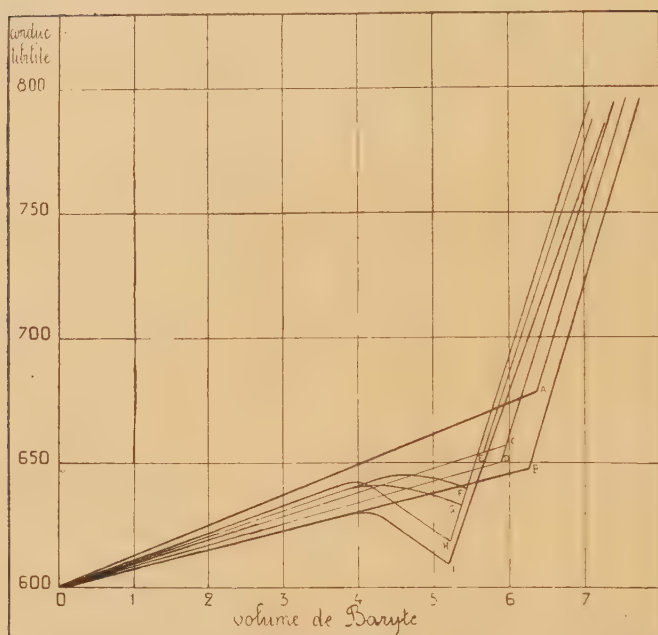


FIG. 49.

portion de sulfate roséo diminue peu à peu. Au bout de quinze jours environ, les courbes ont pris la même allure que celle de la figure 48. Les abscisses des points ABC, etc., donnent une limite supérieure de la proportion de sel roséo présent dans la solution. On trouve ainsi :

Temps	Volume de baryte	Sel roséo %
0	A 6,4	100
1 jour	B 6,2	97
2 jours	C 6	94
4 —	C 6	94
7 —	D 5,9	92
12 —	E 5,7	89
15 —	E 5,7	89
17 —	F 5,5	< 86 et > 75
19 —	G 5,4	< 84,5
25 —	H 5,2	< 81 et > 65
29 —	I 5,2	

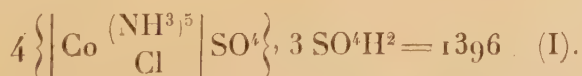
De même, la précipitation par la benzidine montre que les ions sulfuriques se dissimulent peu à peu. Les nombres suivants se rapportent à une solution contenant 0,00333 molécule par litre.

Temps	Volume de soude	Proportion d'ions SO ⁴ libres
0	10	100
7 jours	9,1	91
14 —	8,8	88
43 —	8,6	86
120 —	8	80

En résumé, en solution même étendue et à température ordinaire, les ions sulfuriques du sulfate roséopentammine se dissimulent peu à peu ⁽¹⁾.

On sait que le chlorure roséo subit une évolution analogue dès la température ordinaire et même à l'état solide ⁽²⁾. Il était intéressant de comparer, au point de vue de leur tendance à se dissimuler, les ions chlore et les ions sulfuriques présents dans un même composé.

J'ai choisi pour faire cette étude le chlorosulfate acide de pentammine préparé par Jorgensen ⁽³⁾ en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur le chlorure purpuréo. Ce savant lui attribue la formule :



Plus récemment, Biltz et Ernst Alefeld ⁽⁴⁾ ont admis la composition :



⁽¹⁾ L'allure des courbes qui rappellent celles que nous avons obtenues dans l'étude du sulfate roséo chauffé à l'état solide montre qu'il se produit dans la solution une transformation profonde.

⁽²⁾ Les équilibres en solution ont été étudiés par Pers [*Comptes rendus*, t. CLIII, p. 673 (1911)].

⁽³⁾ *Journal f. prakt. Chem.*, 15, 419 (1877).

⁽⁴⁾ *Berichte*, 3371 (1906).

Enfin, M. Georges Urbain, après avoir préparé ce corps avec un grand soin, a été conduit, à la suite de très nombreuses analyses, à penser que sa formule est en réalité ⁽¹⁾ :



Nous avons déjà, à propos des sulfates roséo acides, rencontré des difficultés du même ordre. Elles tiennent à deux causes principales :

1° A la difficulté de préparation d'un corps pur. J'ai signalé la facilité avec laquelle ces sels acides, d'une part, retiennent de l'acide sulfurique, et, d'autre part, perdent leur acide de constitution sous l'influence de l'alcool. Le seul critère de pureté semble être la constance de la composition par un lavage prolongé à l'éther.

2° Aux difficultés de dosage. Les formules différentes conduisent souvent à des nombres entre lesquels l'expérience ne peut décider à coup sûr. C'est ainsi que les trois formules précédentes donnent les proportions suivantes :

	I	II	III
Co ⁰ / ₀	16,9	18,2	17,2
Cl ⁰ / ₀	10,2	10,9	10,4
NH ³ ⁰ / ₀	24,3	26,2	24,9
SO ⁴ ⁰ / ₀	48,1	44,4	46,9

On voit que les formules I et III conduisent à des pourcentages assez voisins pour qu'une discussion serrée soit nécessaire. En effet, les proportions de cobalt diffèrent de moins de 2 %; les proportions d'acide sulfurique de moins de 3 % et d'ailleurs, quelques soins que l'on prenne dans les dosages de sulfate de baryte, on obtient toujours des nombres trop faibles pour la formule de Jorgensen et trop forts pour la formule d'Urbain.

(1) Le travail de M. G. Urbain est encore inédit.

Mais si nous calculons, à partir de ces trois formules, le pourcentage d'acide sulfurique libre, nous trouvons :

	I	II	III
$\text{SO}_4 \text{ } \%$ à l'état de SO_4H^2	20,62	14,79	18,78

Les proportions d'acide libre correspondant aux formules I et III diffèrent donc de $\frac{1,84}{19} = 9,5 \text{ } \%$, alors que celles de l'acide total ne différeraient que de $2,5 \text{ } \%$. On peut donc espérer que le dosage de l'acide libre permettra, mieux encore que la pesée du sulfate de baryte ou l'électrolyse du cobalt, de choisir entre les formules proposées.

J'ai effectué quinze dosages sur le sel préparé par M. le professeur Urbain. J'ai utilisé soit la méthode des conductibilités en employant comme réactif tantôt la soude, tantôt la baryte, soit la méthode des mélanges à volume constant de solutions équimoléculaires de base et de sulfate chloropentamine. A titre d'exemple, je donnerai la courbe d'un dosage par chacune de ces méthodes :

1° Dosage à la soude on a 20 centimètres cubes d'une solu-

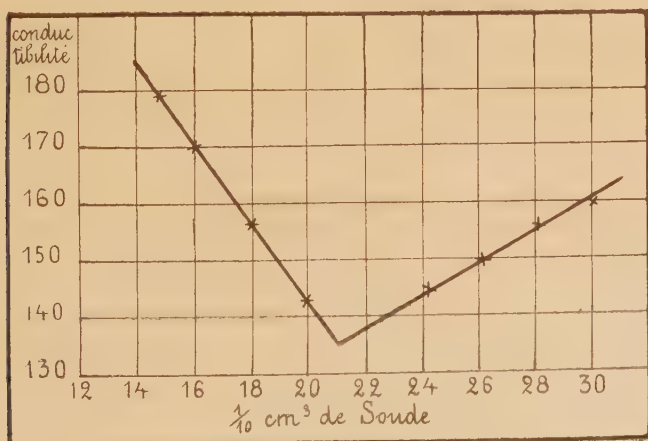


FIG. 50.

tion renfermant 2 gr. 8525 par litre. Nombre de molécules de soude employées pour la neutralisation (fig. 50) $2,12 \times 0,000102$;

$$\text{SO}^4 \text{ } ^0/\text{o} \text{ de } \text{SO}^4\text{H}^2 = \frac{2,12 \times 0,000102 \times \frac{96}{2}}{2,8525 \times \frac{20}{1000}} \times 100 = 18,23$$

2° Dosage à la baryte n° 13 de 20 centimètres cubes de la même solution (fig. 51) :

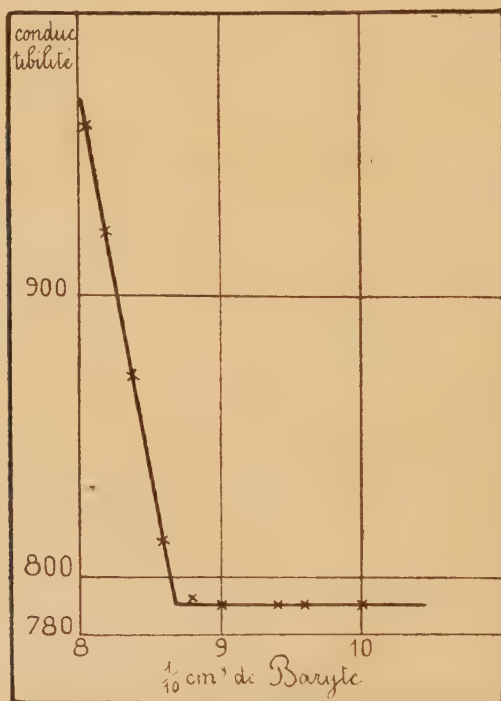


FIG. 51.

Nombre de molécules de baryte employées pour la neutralisation $0,87 \times 0,00013$;

$$\text{SO}^4 \text{ } ^0/\text{o} \text{ de } \text{SO}^4\text{H}^2 = \frac{0,87 \times 0,00013 \times 96}{2,8525 \times \frac{20}{1000}} \times 100 = 19,03.$$

3° Mélange de solutions : baryte, 0ⁿ01255, chlorosulfate, 2 gr. 5675 par litre (fig. 52).

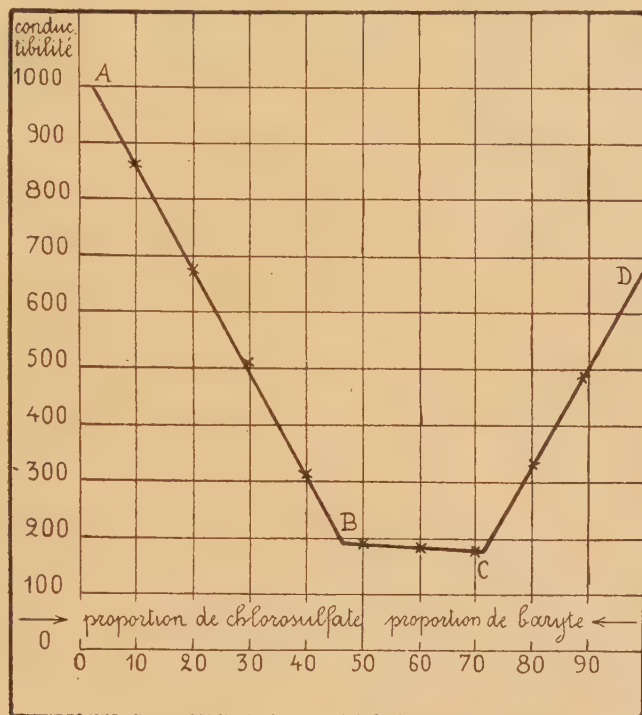


FIG. 52.

Nombre de molécules de baryte correspondant à la neutralisation de l'acide libre (point C) : $28,5 \times 0,1255$.

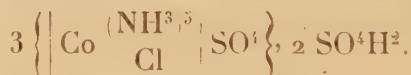
Poids de chlorosulfate correspondant au point C : $71,5 \times 2,5675$;

$$\text{SO}^4 \text{ \% de } \text{SO}^4\text{H}^2 \frac{28,5 \times 0,1255 \times 96}{71,5 \times 2,5675} \times 100 = 18,68.$$

Le tableau suivant indique les résultats de ces dosages :

Numéro	SO ⁴ % de SO ⁴ H ² trouvé	Différence avec I	Différence avec III	Différence avec II
1 . . .	19,64	— 0,98	+ 0,86	+ 4,85
2 . . .	18,72	— 1,90	— 0,06	+ 4,05
3 . . .	19,17	— 1,45	+ 0,39	+ 4,38
4 . . .	18,23	— 2,39	— 0,55	+ 3,44
5 . . .	19,43	— 1,19	+ 0,65	+ 4,64
6 . . .	18,72	— 1,90	— 0,06	+ 3,93
7 . . .	19,21	— 1,41	+ 0,43	+ 4,42
8 . . .	18,68	— 1,94	— 0,10	+ 3,89
9 . . .	19,03	— 0,59	+ 0,25	+ 4,24
10 . . .	19,69	— 0,93	+ 0,91	+ 4,90
11 . . .	18,89	— 1,73	+ 0,11	+ 4,10
12 . . .	19,03	— 1,59	+ 0,25	+ 4,24
13 . . .	18,96	— 1,66	+ 0,18	+ 4,17
14 . . .	19,01	— 1,61	+ 0,23	+ 4,22
15 . . .	18,52	— 2,10	— 0,26	+ 3,73
Moyenne .	<u>19</u>	<u>— 1,62</u>	<u>+ 0,22</u>	<u>+ 4,21</u>

La moyenne des écarts est huit fois plus forte avec la formule I, vingt fois plus forte avec la formule II ⁽¹⁾ qu'avec la formule III. Cette dernière est donc exacte et la composition du sulfate préparé par M. G. Urbain correspond à la formule :



Cette formule représente également bien la constitution du chlorosulfate, car une solution fraîche de ce sel ne précipite pas par l'azotate d'argent, ce qui montre que tout le chlore est dissimulé et, d'autre part, le chlorhydrate de benzidine précipite tout l'acide sulfurique, ce qui indique que tous les ions SO⁴ sont libres ⁽²⁾.

(1) Le sel préparé par Biltz et Alefeld était sans doute très impur.

(2) 0 gr. 298 exigent 28 centimètres cubes de soude (concentration 0^N 102).

Cela représente une proportion de SO⁴ égale à $\frac{0,0014 \times 1,02 \times 96}{0,298} = 46,2 \text{ } ^{0}/_{0}$ (théorie 46,8).

Mais si l'on abandonne à elle-même une solution de chlorosulfate acide, elle précipite bientôt par le nitrate d'argent et la quantité de chlorure précipité augmente avec le temps.

J'ai suivi l'évolution d'une solution contenant 1 gr. 402 de chlorosulfate, soit $\frac{1,402}{1022,5} = 0,001371$ molécule par litre, maintenue dans l'obscurité à une température voisine de 18 degrés, en dosant de temps en temps les ions chlore libérés par la méthode des conductibilités au moyen du nitrate d'argent. Les prélèvements étaient de 20 centimètres cubes. Les courbes obtenues sont les courbes habituelles du dosage de chlore, comme le montre l'exemple suivant (fig. 53) :

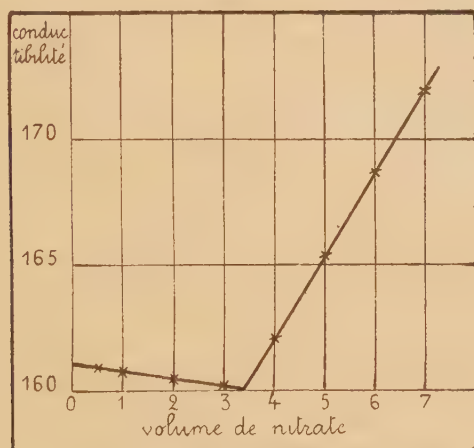


FIG. 53.

Nombre de centimètres cubes de nitrate d'argent : 0,33.

Nombre d'ions chlore libérés par molécule de chlorosulfate :

$$\frac{0,33}{10.000} \times \frac{1000}{20} \times \frac{1}{0,001371} = 1,20.$$

Le tableau suivant et la courbe (1) (fig. 54), résument les résultats ainsi obtenus :

Temps en heures	Volume de nitrate d'argent en centimètres cubes	Nombre d'ions chlore libérés par molécule
		de $3 \left\{ \left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right] \text{SO}_4 \right\} 2 \text{SO}_4\text{H}_2$
0	0	0
20,5	0,09	0,354
45	0,11	0,402
64,5	0,14	0,511
93	0,20	0,73
119	0,22	0,8
144	0,255	0,93
192	0,33	1,20
360	0,50	1,82
888	0,72	2,62
1990	0,76	2,77
2950	0,78	2,85

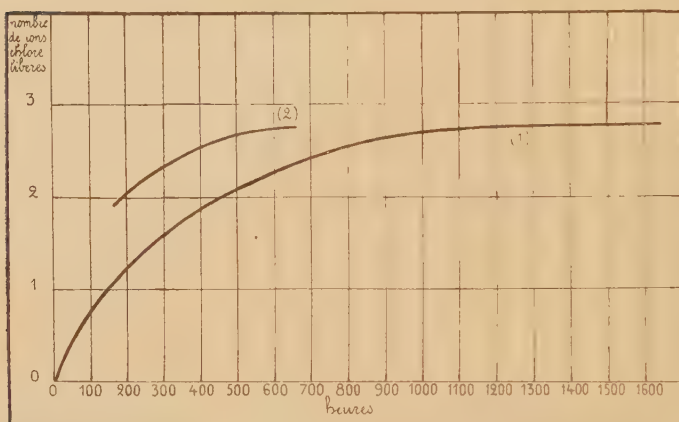


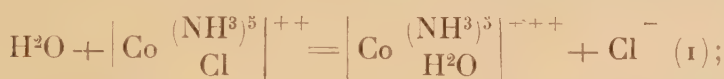
FIG. 54.

On voit que les atomes de chlore dissimulés sortent peu à peu du complexe. En même temps, les ions sulfuriques se dissimulent, comme le montre le dosage à la benzidine. C'est ainsi qu'au bout de la 3000^e heure, 20 centimètres cubes de la solution de chlorosulfate ne correspondent plus qu'à 2cc.3 de soude, ce qui donne pour la proportion d'ions sulfuriques libres :

$$\text{SO}_4 \text{ } \% = \frac{1,65 \times 0,000102 \times 96}{1,402} \times 100 \times \frac{20}{1000} = 23 \text{ } \%$$

seulement. Ce nombre correspond à 2,45 ions sulfuriques libres sur les 5 ions de la molécule. La teinte de la solution qui vire peu à peu au rouge orangé et le dosage à la baryte par la méthode des conductibilités indiquent également la formation d'ions roséo. Mais les résultats, tant du titrage à la baryte que du titrage à la benzidine, sont trop peu concordants pour permettre une étude quantitative.

Quoi qu'il en soit, il est certain que les ions chlore sortent à peu près complètement du complexe. On peut supposer que la réaction primaire est la formation d'un sel roséo ⁽¹⁾ :



les ions roséo cobaltiques pouvant ensuite réagir sur les ions sulfuriques pour donner des ions sulfato :



Dans ce cas, la réaction libérant les ions chlore serait la réaction (1) et la vitesse de libération de ces ions serait la vitesse d'une réaction monomoléculaire.

Soit C la concentration moléculaire initiale des ions chlorocobaltiques, x la proportion de ces ions ayant évolué après un temps t . A cet instant, la concentration des ions chlore est Cx et celle des ions chlorocobaltiques $C(1 - x)$. La vitesse de réaction est donnée par l'équation classique :

$$C \frac{dx}{dt} = KC(1 - x), \text{ qui, intégrée, devient : } \text{Log}(1 - x) = -kt.$$

Le rapport $\frac{\text{Log}(1 - x)}{t}$ doit être constant et indépendant de la concentration de la solution. x étant la proportion d'ions chlore libérés. Il est facile de vérifier qu'il n'en est rien.

(1) Les concentrations sont assez faibles pour qu'on puisse considérer les molécules comme entièrement dissociées en ions.

Temps	Nombre d'ions Cl libres	x	$\text{Log } (1-x)$	$-10^5 \frac{\text{Log } (1-x)}{t}$
50	0,43	0,143	— 0,067	134
100	0,76	0,253	— 0,126	126
200	1,3	0,433	— 0,246	123
500	2,1	0,7	— 0,522	104
1000	2,62	0,873	— 0,895	89,5

Une autre vérification est fournie par l'étude d'une solution plus concentrée que la précédente (0.00279 molécule de chlorosulfate par litre). Les résultats sont les suivants (courbe 2, fig. 54).

Temps	Ions Cl libres par molécule
0	0
264	2,22
432	2,65
528	2,72
624	2,76

d'où

Temps	Ions Cl libres	x	$\text{Log } (1-x)$	$-\frac{\text{Log } (1-x)}{t} 10^5$
300	2,32	0,74	— 0,585	195
400	2,5	0,833	— 0,779	195
500	2,65	0,883	— 0,939	188
600	2,75	0,917	— 1,08	180

Si, dans cet intervalle de temps assez petit, on observe une constante approchée pour l'expression $\frac{\text{Log } (1-x)}{t}$, cette constante est très différente de celle que l'on déduirait de l'étude de la première solution.

Mais on peut également imaginer que les ions sulfuriques se substituent directement aux atomes de chlore, selon l'équation :



l'ion sulfato pouvant ensuite lui-même se transformer en ion roséo. Il est facile de trouver l'équation de vitesse de cette réaction. En reprenant les notations précédentes, on voit qu'au temps t la concentration des ions chlorocobaltiques est

$C(1-x)$; celle des ions sulfuriques, qui était initialement de $\frac{5}{3}C$ ⁽¹⁾, est devenue $\frac{5}{3}C - Cx$, et l'on a, pour la vitesse de libération des ions chlore, l'équation :

$$C \frac{dx}{dt} = KC(1-x)C\left(\frac{5}{3} - x\right) \text{ (réaction bimoléculaire)}$$

ou $\frac{dx}{dt} = \frac{K}{3}C(1-x)(5-3x)$ qui, intégrée, donne :

$$\log \frac{5(1-x)}{5-3x} = -\frac{2K}{3}Ct, \text{ ou, en logarithmes vulgaires :}$$

$$\log \frac{5(1-x)}{5-3x} = -kCt \text{ (2).}$$

Le logarithme de l'expression $\frac{5(1-x)}{5-3x}$ est proportionnel au temps et à la concentration. Les tableaux suivants indiquent la valeur du rapport $\frac{1}{t} \log \frac{5(1-x)}{5-3x}$ pour différentes valeurs du temps et pour les deux concentrations étudiées.

$$1^\circ C = 3 \times 0,001371.$$

Temps	Nombre d'ions chlore libres (3)	x	$-\frac{10^5}{t} \log \frac{5(1-x)}{5-3x} = 10^5 k C$
50	0,43	0,143	58
100	0,76	0,253	58
200	1,3	0,433	56
500	2,1	0,7	57
1000	2,62	0,873	57,3
	Moyenne		<u>57,2</u>

$$10^5 k C = 57,2$$

$$10^5 k = \frac{57,2}{3 \times 0,001371} = 13,9 \times 10^3$$

$$K = \frac{k}{0,299} = 0,465.$$

(1) Pour un ion chloro cobaltique on a $2/3$ de molécule d'acide sulfurique.

(2) $k = 0,299 K$.

(3) Ces nombres sont pris sur la courbe 1 de la figure 54.

$$2^{\circ} C' = 3 \times 0,00279.$$

Temps	Nombre d'ions chlore libres	x	$-\frac{10^5}{t} \log \frac{5(1-x)}{5-3x} = 10^5 k C'$
300	2,32	0,74	122
400	2,5	0,833	120
500	2,65	0,883	121
600	2,75	0,917	121,5
Moyenne			<u>121,1</u>

$$10^5 k C' = 121,1$$

$$10^5 k = \frac{121,1}{3 \times 0,00279} = 14,4 \times 10^3$$

$$K = \frac{k}{0,299} = 0,480.$$

On voit que l'expression $\frac{1}{t} \log \frac{5(1-x)}{5-3x}$ est constante et proportionnelle à la concentration.

Tout se passe donc comme si la réaction primaire était une substitution pure et simple du radical sulfurique à l'atome de chlore à l'intérieur du complexe et comme si cette réaction d'ions suivait les lois ordinaires de la cinétique des molécules⁽¹⁾.

(1) Cette réaction est accélérée par une élévation de température. C'est ainsi qu'en deux heures, à 70 degrés, on trouve (après refroidissement) 2,45 atomes de chlore libre, soit $x = 0,82$, $\log \frac{5(1-x)}{5-3x} = -0,451$, $k'_{70^\circ\text{C}} = 0,225$, $k'_{48^\circ\text{C}} = 57 \times 10^{-5}$ d'où : $\frac{k'}{k} = 400$. Le coefficient de vitesse est multiplié par 400 pour une élévation de température de 50 degrés environ.

On trouve de même que, pour une élévation de température de 20 degrés, le coefficient de vitesse est multiplié par 37. Ces deux valeurs concordent pour donner comme variation de k avec la température, la loi : $k = k_{20} (1,125)^t$, t étant la variation de température. On trouve en effet $t = 30$, $k = k_{20} \times 1,125^{30} = 36 k_{20}$, $t = 50$, $k = k_{20} 1,125^{50} = 400 k_{20}$. La réaction est également accélérée sous l'influence de la lumière. A la lumière diffuse le coefficient de vitesse est à peu près doublé.

CONCLUSIONS

Le travail qui précède avait surtout pour but de soumettre à un contrôle expérimental sévère la théorie de Werner sur la constitution des complexes, qui, a priori, pouvait paraître quelque peu artificielle. Mes efforts ont porté tout particulièrement sur l'étude des sulfates roséo et purpuréo de pentamine et de tétrammine.

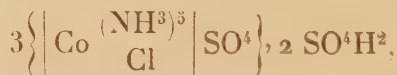
Les sels sulfato étaient jusqu'alors mal connus, faute d'une méthode permettant de reconnaître les radicaux sulfuriques dissimulés. Nous avons montré, M. le professeur G. Urbain et moi, que le chlorhydrate de benzidine ne précipite, à la température ordinaire, que les ions sulfuriques libres. Il est donc possible, grâce à ce réactif, de caractériser et de doser les ions sulfuriques dissimulés. D'autre part, la mesure des résistances électriques des solutions de sulfates de cobaltamines, au cours de leur précipitation ménagée par la baryte, m'a fourni, en même temps qu'une méthode rapide et commode d'analyse de ces sels, un moyen de caractériser la présence de molécules d'eau à l'intérieur de l'ion complexe.

J'ai pu, par la méthode précédente, doser la proportion de sel roséo restant, à chaque moment, dans le sulfate en cours de déshydratation et montrer d'une manière frappante l'existence, dans ce sel, de deux molécules d'eau de constitution. La mesure du nombre d'ions sulfuriques libres et celle des susceptibilités magnétiques conduisent aux mêmes conclusions. D'autre part, la discussion de la courbe, obtenue par la mesure des conductibilités électriques des mélanges de

solutions de baryte et de sulfate roséopentammines, conduit à penser que, sous l'action des bases, l'ion roséo se transforme en ion hydroxo et que les deux molécules d'eau de constitution du sulfate roséo font partie de l'ion complexe. J'ai pu isoler le sulfate hydroxo $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right| \text{SO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ et montrer que c'est une base faible.

J'ai montré l'existence certaine d'un sulfate roséo mono-acide encore inconnu $\left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right|^2 (\text{SO}_4)_3, \text{SO}_4\text{H}^2, 3 \text{H}_2\text{O}$ et d'un sulfate acide : $2 \left\{ \left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right|^2 (\text{SO}_4)_3 \right\} 5 \text{SO}_4\text{H}^2, 12 \text{H}_2\text{O}$ qui est probablement le même que celui auquel Jorgensen attribue la formule : $4 \left\{ \left| \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)^5 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right|^2 (\text{SO}_4)_3 \right\} 9 \text{SO}_4\text{H}^2, \text{aq.}$; et l'existence probable d'un ou plusieurs sulfates plus acides.

Les ions sulfuriques libres se dissimulent en solution, en donnant des ions sulfato, soit sous l'action de la chaleur, soit spontanément, plus particulièrement en présence d'acide sulfurique. C'est ainsi qu'ils se substituent directement au chlore à l'intérieur de l'ion complexe du chlorosulfate acide de pentammine, cette réaction obéissant aux lois de la cinétique chimique. Ce dernier sel a, conformément aux vues de M. le professeur G. Urbain, la formule :



la composition admise par Jorgensen étant inexacte. C'est ainsi également que les sulfates acides sulfatopentammines et tétrammines cristallisent spontanément au sein des solutions sulfuriques des sels roséo correspondant. Le sulfate acide sulfatopentammine est toujours accompagné de sulfate acide roséo. Ce fait, en contradiction apparente avec la règle des phases, montre seulement que, dans ce domaine de la chimie,

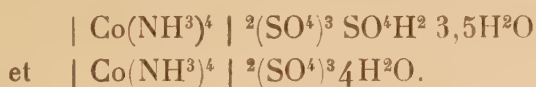
les équilibres sont trop lents à s'établir pour que cette règle puisse pratiquement servir de guide.

Les ions sulfuriques se dissimulent aussi dans les sels solides, sous l'action de la chaleur. Dans le sulfate roséo, le radical sulfurique remplace l'eau à l'intérieur du complexe molécule à molécule. Le sulfate purpuréo doit donc se formuler :

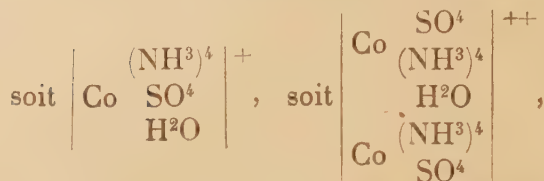
$\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^5 \\ \text{SO}^4 \end{smallmatrix} \right]^2 \text{SO}^4$, comme l'a indiqué Werner. Les dosages à la baryte et à la benzidine du sulfate sulfato acide conduisent à la même conclusion. Le sulfate neutre sulfato n'existe pas à l'état pur, en solution aqueuse. Il contient toujours, même au voisinage de 0 degré, une petite proportion de sulfate roséo. La dissimulation des ions sulfuriques est encore plus facile dans les sulfates roséo acides. Elle est accompagnée de la disparition progressive de l'acidité libre, avec formation de sulfate cobalteux ammoniacal.

En ce qui concerne les sels de tétrammine, l'action de la baryte sur le sel diroséo confirme la formule de Werner $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^4 \\ (\text{H}^2\text{O})^2 \end{smallmatrix} \right]^2 (\text{SO}^4)^3$, mais une partie de l'acide sulfurique se dissimule, en solution, dès la température ordinaire.

J'ai préparé un sulfate acide et un sulfate neutre sulfato dont les formules brutes sont respectivement :



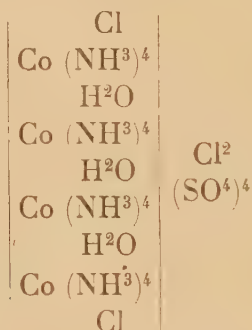
L'ion purpuréotétrammine devrait être, selon la théorie de Werner, formulé $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{SO}^4 \end{smallmatrix} \right]^+$. Mais il est peu logique de supposer que le radical sulfurique puisse remplacer deux molécules d'eau dans cet ion et une seule dans l'ion sulfatopentammine. L'action de la baryte à 0 degré sur le sulfate sulfato-acide démontre d'ailleurs l'existence d'eau de constitution et l'ion sulfatotétrammine doit s'écrire :



l'existence d'ions tétrammine polymérisés, prévue par l'étude du sulfate diroséo, étant confirmée, par celle du sulfate chloro-aquo. La formule admise pour ce composé par Jorgensen

et Werner : $\left| \begin{array}{c} (\text{NH}^3)^4 \\ \text{Co} \quad \text{Cl} \\ \text{H}^2\text{O} \end{array} \right| \text{SO}^4$, n'est pas exacte. Il contient

moins d'une molécule d'eau par atome de cobalt et la moitié de son chlore, seule, est dissimulée. Il paraît devoir se formuler :



Comme le sulfate purpuréopentammine, le sulfate sulfato-tétrammine neutre contient, en solution une certaine proportion de sel diaquo.

Si donc la constitution des sels de pentammine étudiés est parfaitement représentée par les formules de Werner, il paraît plus difficile de faire rentrer, sans de grandes complications, dans le cadre de sa systématique, un certain nombre de sels de tétrammine ⁽¹⁾.

(1) Les réactions d'équilibre se produisent d'ailleurs au sein des solutions des tétrammines à plus basse température que dans celles des pentammines. Ces dernières sont, si l'on veut, plus métastables « que les premières ».

Les résultats les plus importants qui viennent d'être résumés sont de trois ordres :

1° J'ai préparé quelques composés nouveaux, dont les premiers représentants connus de la série sulfatotétrammine, et j'ai précisé ou rectifié les formules de certains autres.

2° Au point de vue analytique, j'ai montré, d'une part, qu'il est possible de doser les ions sulfuriques dissimulés, et, d'autre part, que l'on peut caractériser rapidement et sans ambiguïté les différents sulfates de cobaltipentammines et tétrammines par le simple examen des courbes de conductibilité obtenues dans leur titrage à la baryte. Cette nouvelle méthode d'analyse qualitative de ces composés permet, seule, de les distinguer nettement les uns des autres sans avoir recours à de nombreux essais et à un dosage pondéral complet. Il est très probable qu'en variant les réactifs elle pourrait être étendue à d'autres séries de complexes.

3° J'ai établi une méthode capable de caractériser l'eau de constitution d'un sulfate complexe, et j'ai pu, dans un cas particulier, distinguer de plusieurs manières et avec une netteté parfaite cette eau de constitution, de l'eau d'hydratation. J'ai montré que l'on peut aborder expérimentalement et d'un point de vue chimique la question de la constitution des sels complexes et qu'il est parfois possible de la résoudre complètement par cette voie.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER. — Application de la méthode des conductibilités à l'étude des sulfates de cobaltammines.	5
CHAPITRE II. — Dosage des ions sulfuriques dissimulés	15
CHAPITRE III. — Sulfate roséopentammine. Préparation. Composition. — Sulfate roséo. Constitution	19
CHAPITRE IV. — Constitution du sulfate roséo. Action de la baryte sur les solutions de sulfate roséo	27
CHAPITRE V. — Sulfate hydroxopentammine	37
CHAPITRE VI. — Action de la baryte sur le sulfate roséotétrammine.	42
CHAPITRE VII. — Constitution du sulfate roséo. Déshydratation du sulfate roséo	55
CHAPITRE VIII. — Sulfate purpuréo. Sulfate roséo monoacide	66
CHAPITRE IX. — Sulfate purpuréo acide	76
CHAPITRE X. — Autres sulfates acides roséo	81
CHAPITRE XI. — Action de la chaleur sur les sulfates roséo acides	88
CHAPITRE XII. — Sulfate purpuréo neutre	95
CHAPITRE XIII. — Sulfate sulfatotétrammine acide	99
CHAPITRE XIV. — Sulfate chloroaquotétrammine.	111
CHAPITRE XV. — Sulfate sulfatotétrammine neutre.	116
CHAPITRE XVI. — Dissimulation des ions sulfuriques en solution. — Sulfate chloropentammine acide.	120
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	135

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ELECTROCHIMIE DANS LES SOLVANTS AUTRES QUE L'EAU.

Vu et approuvé :

Paris, le 3 février 1921,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

M. MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 3 février 1921,

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

PAUL APPELL.

